Švietimo Ministerijos Knygų Leidimo Komisijos leidinys, 153 Nr.

Prof. V. Čepinskis

TERMODINAMIKA

PIRMOJI FIZINĖS CHEMIJOS DALIS

1928

SPAUDĖ AKCINĖ „RYTO“ BENDROVĖ KLAIPĖDOJE

Įvadas.

Fizikos metodai chemijoje. Fizikos teorijos chemijoje: dinaminė teorija, kinetinė dujų teorija ir termodinamika. Fizinės chemijos uždaviniai. Fizinės chemijos skyriai: cheminė dinamika, cheminė statika ir atomų ir molekulių savybės kaipo struktūros funkcija.

Kadangi fizika kaipo atskira mokslo disciplina išaugo ir pasiekė tikro precizijos mokslo tobūlumo laipsnį anksčiau už chemiją, tai suprantama, kad nuo Lavoisier'o laikų, kada buvo padėti chemijos kaipo atskiro mokslo pagrindai, chemikai uoliai vartojo fizikos metodus, atlikdami cheminius tyrinėjimus ypač kiekybinio pobūdžio. Patsai chemijos kūrėjas Lavoisier davė tam gerą pavyzdį, pasinaudojęs svarstyklėmis medžiagos tvarumo dėsniui nustatyti ir kalorimetru degamų medžiagų degimo šilimai surasti. Ilgainiui visa eilė kitų fizikos aparatų tapo būtina chemijos laboratorijų inventoriaus dalimi, kaip, pavyzdžiui, refraktometrai, poliarimetrai, spektrometrai, mikroskopai, galvanometrai ir kiti. Tokiais tyrinėjimais norėta surasti tos ar kitos medžiagos sudėties ir struktūros ir jos fizinių ir cheminių savybių santykiai. Ilgainiui tokių tyrinėjimų dėka susitaupė daugybė įvairios rūšies davinių, kurie reikalingi buvo sutvarkymo ir klasifikacijos.

Bet ne tiktai savo precizijos aparatais fizika prasiskverbė į chemijos sritį, bet ir savo teorijomis. Pažinimo procesas eina visur ir visuomet tik vienu keliu, būtent visuomet ir visur daroma pastangų naujus nežinomus dalykus aiškinti, interpretuoti žinomais dalykais. Iš visų fizikos skyrių už vis anksčiau išsiplėtojo ir pasiekė aukščiausią tobūlumo laipsnį dinamika. Todėl suprantama, kad dinamikos principai ir teorijos uoliai buvo taikomos visokiems fizikos ir chemijos procesams aiškinti. Tokiu būdu buvo sukurta klasiška fizika arba mechani-

stinė fizika, ir ėmė kurtis cheminė dinamika. Didžiausias antros XIX amžiaus pusės Anglijos fizikas Juozapas Thomsonas sako, kad yra tik du būdai įvairiems fizikos arba chemijos fenomenų santykiams nustatyti. Vienas iš tų būdų, už vis labiau aiškus ir už vis labiau įdomus yra tas, kur remiamasi gerai pagrįstomis tiriamų fenomenų teorijomis ir atidžiai sekama visokeriopi tų fenomenų santykiai. Bet šitas metodas tinka tik labai mažam fenomenų skaičiui ir del to tenka naudotis kitu bendresniu metodu. Tasai antras metodas ignoruoja fenomeno arba proceso mechanizmą ir stengiasi konstatuoti, kad tiriamieji fenomenai santykiuoja tarp savęs taip, kad vieno fenomeno buvimas būtinai sudaro kito fenomeno buvimą ir atbulai. Trumpai sakant, pirmas tyrinėjimo metodas išeina iš dinaminio to ar kito fenomeno modelio ir stengiasi išreikšti tiriamąjį fenomeną šito dinaminio modelio pagalba. Taip, pavyzdžiui, elgiasi fizikas stengdamasis suprasti dujų savybes, kada jis taikina kinetinę dujų teoriją visokiems fenomenams dujų būklėje. Taip pat elgiasi chemikas, kada jis taikina kinetinę dujų teoriją skystiems tirpalams, norėdamas tų skystų tirpalų visas fiziškas ir chemiškas savybes suprasti.

Kitaip stovi dalykai, kada mes taikiname pirmąjį ir antrąjį termodinamikos, arba energetikos, dėsnį fizikos ir chemijos fenomenams išaiškinti. Abudu šitie dėsniai visų pirma yra empiriniai dėsniai, tiesioginės ilgo žmonių prityrimo išvados. Tiesa, pirmasai termodinamikos dėsnis, arba energijos tvarumo dėsnis, yra glaudžiai susijęs su dinaminiu šilimos modeliu, su vadinamąja kinetine šilimos teorija. Bet jau apie antrąjį termodinamikos dėsnį, arba entropijos dėsnį, kuris sako, kad šilima savaime negali pereiti iš žemesnės temperatūros kūno į aukštesnės temperatūros kūną, negalima pasakyti, kad jis būtų tiesioginė dinamikos principų išvada. O be šito dėsnio, pasitenkinant tik vienu pirmuoju, negalima suprasti daugybės chemijos ir fizikos fenomenų. Bet kadangi abudu šitie termodinamikos dėsniai yra tvirtai pagrįsti eksperimentais, tai jiedu plačiai taikomi nustatyti kiekybiniams santykiams tarp įvairių fizikos arba chemijos fenomenų. Silpna šito metodo pusė yra ta, kad mes negauname aiškaus fenomenų struktūros, arba fenomenų mechanizmo, vaizdo. Antra vertus, čia yra ir stipri šito termodinaminio metodo pusė, nes jo pagalba nustatomi

tokie kiekybiniai fenomenų santykiai, kurie visiškai nepriklauso nuo mechanizmo, arba struktūros, ir pasilieka galioje visais tais atvejais, kada viena hipotezė, kuri liečia fenomeno mechanizmą, arba struktūrą, pakeičia kitą hipotezę. Žodžiu sakant, termodinaminis metodas duoda aiškų, trumpą ir tikslų fenomenų aprašymą. O čia ir yra pagrindinis ir svarbiausias mokslo uždavinys.

Iš kitų bendros reikšmės dinamikos principų, kurluos galima plačiai taikinti fizikos ir chemijos fenomenams aprašyti, paminėsime čionai trumpai Lagrange'o galimų perstūmų, arba galimų darbų, principą ir Hamiltono akcijos varijacijos, arba minimum akcijos, principą. Abudu šitie principai apima visą judėjimo ir pusiausviros mokslą, trumpai, apima visą dinamiką. Remdamies vienu ar antru principu, galime nuosakiai išplėtoti visą dinamiką. Pirmutinis pamėgino šituos principus chemijos fenomenams pritaikinti Juozapas Thomsonas, kurs savo darbų vaisius paskelbė veikale: „Application of Dynamics to Physics and Chemistry, by J. J. Thomson" (Dinamikos taikinimas fizikai ir chemijai).

Taikinimas šitų fizikos metodų ir teorijų chemijai antroje XIX amžiaus pusėje nepaprastai išauga ir, kaipo išdava to, kiekviename bendrosios chemijos kurse fizikochemijos problemos užima itin žymią dalį. Taip pat ir laboratorijoje įsivyrauja fizikochemijos problemos, ypač kada didelio Amerikos fiziko Williardo Gibbso ir didelio Vokietijos fiziko Helmholtzo termodinamikos metodų taikinimai chemijai, privedė prie fazių dėsnio nustatymo iš vienos pusės ir Van't Hoffo osmotinio spaudimo praskiestuose tirpaluose ir dujų spaudimo identiškumo, iš antros pusės. Paminėtų čia termodinamikos dėsnių taikinimo vaisiai pasirodė toki gausingi, kad buvo net toks laikas, kada termodinaminiai tyrinėjimai chemijos srity visiškai, galima sakyti, buvo nustūmę į šalį kitus tyrinėjimo metodus. Visa tai verste vertė išskirti iš fizikos ir chemijos fizikochemiškas problemas į atskirą mokslo discipliną — fizinę chemiją. Jau nuo 1881 metų vienur kitur Europoje ir Amerikoje aukštosiose mokyklose imta dėstyti atskiras fizinės chemijos kursas, ir įvesti į laboratorijas privalomi fizinės chemijos pratimai. 1887 metais Van't Hoffas, Arrhenius ir Ostwaldas įsteigė pirmutinį fizinės chemijos žurnalą: „Zeitschrift für Physikalische

Chemie". Šitie 3 mokslininkai priklausė prie nedidelės grupės fizikų ir chemikų, kurie buvo tikrais fizinės chemijos kūrėjais. Tais pačiais metais buvo įkurta pirma fizinės chemijos katedra Leipzigo universitete, kuri buvo pavesta Ostwaldui, ir buvo nutarta pastatyti atskirą laboratoriją arba institutą fizinei chemijai. Nuo to laiko įvairiuose Europos ir Amerikos universitetuose pradėtos uoliai steigti fizikochemijos katedros ir statyti fizikochemijos laboratorijos, turint galvoj didžiausią naujos mokslo disciplinos reikšmę ne tiktai fizikai ir chemijai sujungti, bet ir tinkamai spręsti ir vykdyti įvairių įvairiausioms technikos problemoms. Šiandien nerasi nė vieno universiteto Europoje ir Amerikoje, kuriame nebūtų fizinės chemijos katedros ir kuris neturėtų šiokios ar tokios fizikos chemijos laboratorijos. Netenka kalbėti apie svarbiausius Anglijos ir Amerikos universitetus, kur fizinės chemijos institutai kaštuoja milijonus dolerių. Tai rodo, kad ne tiktai mokslininkai tinkamai įvertina šitą naują mokslo discipliną, bet ir praktikai žmonės, valstybės vyrai ir pramonininkai.

Pagrindinis ir svarbiausias fizinės chemijos uždavinys yra tas pats, kaip ir chemijos uždavinys — ištirti visokeriopą veikimą tos paslaptingos jėgos, kuri vadinama cheminiu gimininguma, ir išreikšti tą cheminį gimininguma, kur tik galima, skaičiais, kad galima būtų to gimininguma reiškinius aprašyti tikslia ir bendra matematikos kalba ir tuo būdu padaryti iš fizinės chemijos taip pat tikrą precizijos mokslą. Tam tikslui fizinė chemija nagrinėja chemijos reakcijų eigą ir stengiasi nustatyti įvairių reakcijų greitumą, manydama, kad yra santykių tarp veikiančių medžiagų reakcijų greitumo ir cheminio gimininguma. Šita fizinės chemijos dalis sudaro vadinamąją cheminę kinetiką. Bet daugumas chemijos reakcijų neina ligi galo. Reakcijos produktai ima veikti vieni kitus ir duoda reaguojančių medžiagų. Taigi galų gale tarp reaguojančių medžiagų ir reakcijų produktų nusistato tam tikra cheminė pusiausvira ir šitai pusiausvirai galima taikinti veikiančių masių, arba masių veikimo, dėsnis, kuris yra vienas iš pagrindinių chemijos dėsnių. Vadinamoji cheminės pusiausviros konstanta taip pat yra susijusi su cheminiu gimininguma. Taigi tyrinėjimai, šia prasme, sudaro antrą fizinės chemijos dalį, būtent, homogeninės ir heterogeninės pusiausviros mokslą. Cheminė kinetika

ir pusiausviros mokslas sudaro pagrindinį fizinės chemijos skyrių, būtent, cheminės dinamikos skyrių, analogišką dinamikos mokslui. Ir chemijos pusiausvirą ir kinetiką galima nagrinėti termodinamiškai, neatsižvelgiant į atomų ir molekulų struktūrą ir į chemijos reakcijų mechanizmą. Paprastai fizinėje chemijoje, kaip ir fizikoje, fenomenams aiškinti vartojama ir termodinaminis ir kinetinis metodas. Dalykas toks, kad kinetinis medžiagos dujų būklės, arba praskiestų tirpalų būklės vaizdas, palengvina visos eilės fizinės chemijos procesų supratimą ir suprastina pagrindinių fizinės chemijos dėsnių išvedimą pradedančiam studijuoti studentui, nekalbant jau apie tai, kad ir rimtas fizinės chemijos procesų tyrinėtojas negali apsieiti be kinetinio modelio, nes yra visa eilė problemų, kurių negalima išspręsti vien tik termodinaminiais metodais. Todel susidaro būtinas reikalas griebtis kinetinės teorijos pagalbos. Aplamai, patiekiamame čia kurse vedama mintis, kad tiktai termodinamikos ir kinetinės teorijos metodų taikinimas kartu duoda progos išspręsti svarbiausioms fiznės chemijos problemoms.

Antrą fizinės chemijos skyrių sudaro vadinamoji cheminė statika, t. y. atomų ir molekulų struktūros mokslas, kitaip sakant, įvairių sistemų pusiausvyroje mokslas. Trečiąjį fizinės chemijos skyrių sudaro atomų ir molekulų struktūros ir jų savybių santykių mokslas. Šitie du skyriai paprastai neįeina į skaitomą universitetuose fizinės chemijos kursą, bet dažnai skaitomi tik kaipo atskiri specialūs kursai.

Autorius yra pasiryžęs po kurio laiko parašyti pilną fizinės chemijos kursą. Tuo tarpu jis patiekia trumpą termodinamikos kursą, kuris sudaro pagrindinę, bet ir sunkiausią, nes už vis labiau abstraktišką, fizinės chemijos dalį.

Rašydamas termodinamikos kursą, autorius naudojosi šiais šaltiniais:

1. A System of Physical Chemistry, by William C. Lewis, 3 tomai;
2. Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, by J. J. Thomson;
3. Introduction to Physical Chemistry, by James Walker;
4. A Treatise on Physical Chemistry, Edit. by Hugh S. Taylor etc, 2 tomai;

5. Theoretische Chemie von Walter Nernst;
6. Recent Advances in Physical and Inorganic Chemistry, by Alfred W. Stewart;
7. Electro-Chemistry by R. A. Lehfeldt;
8. Applied Electro-Chemistry by Allmand and Ellingham.
9. Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie von J. H. Van't Hoff, 1 tomas.

V. Čepinskis,
Lietuvos Universiteto Fizinės Chemijos Profesorius.

1928. VI. 4.
Kaune.

I. Termodinamika.

1 §. Pirmasai termodinamikos dėsnis. Vidaus, arba visa sistemos, energija, darbas ir šilima. Maksimum darbo sąvoka. Izoterminės grįžtamosios destiliacijos maksimum darbas (trijų laipsnių izoterminis procesas). Grįžtamieji ir negrįžtamieji procesai (termodinaminiai ir spontaniniai procesai). Kirchhoffo lygtis. Aplinkumos darbas, spaudžiant dujas izotermiškai ir adiabatiškai. Tobulų dujų definicija. Cikliniai procesai. Įvairios išorinio darbo formos.

Energijos tvarumo dėsnis, arba pirmasai termodinamikos dėsnis, remiasi tuo tvirtai nustatytu faktu, kad visais atvejais, kada mechaniškas darbas virsta šilima arba, atvirkščiai, kada šilima virsta mechanišku darbu, tarp gauto darbo ir išeikvotos šilimos veikia nuolatinis santykis, vadinamas mechaniniu šilimos ekvivalentu. Kadangi ir kitas energijos rūšis galima paversti arba darbu arba šilima, tai bet kurio fizikochemiško proceso energijos balansas galima visuomet išreikšti mechaniško darbo ir šilimos vienetais ir tokiu būdu galima visuomet konstatuoti, kad uždarytos, arba izoliuotos, sistemos algebrinė suma visų energijos atmainų, išreikštų darbo arba šilimos vienetais, yra lygi nuliui. Kitaip sakant, izoliuotos sistemos energijos kiekis yra pastovus dydis. Nereikia tačiau užmiršti, kad šitas apibendrinimas yra neigiamo žmonijos prityrimo išdava, būtent neigiamų vaisių daugybės pastangų sukonstruuoti tokį varikli, kuris vieną sykį paleistas, būtų darbo išteklius neteikiant jam energijos iš oro. Kitaip sakant, negalimumas konstruuoti Perpetuum Mobile (amžinai judančio mechanizmo), yra tikras energijos tvarumo dėsnio, arba pirmojo termodinamikos dėsnio, pagrindas. Pavadinsime šitą amžinai judantį mechanizmą pirmos rūšies Perpetuum Mobile. Bet šitas grynai empirinis dėsnis galima nustatyti ir dedukcijos keliu, remiantis

žinomu dinamikos dėsniu, kuriuo potencinės ir kinetinės energijos mechaniškos sistemos suma yra pastovus dydis. Tai ir buvo padaryta fizikų a posteriori.

Šitą energijos tvarumo dėsnį galima išreikšti matematiškai įvairiais būdais. Čia mes suteiksime tam dėsniui tokią formą, kuri yra ypatingai patogi, nagrinėjant fizikochemiškus procesus. Kiekviena fizikochemiška sistema charakterizuojasi tam tikra funkcija, kuri vadinasi vidaus, arba visa sistemos, energija. Šita funkcija yra taip pat charakteringa sistemai, kaip ir kitos tos sistemos savybės; sakysime, jos užimtas tūris, temperatūra, elektrinis potencijalas ir t. t. Vadinasi, šitas dydis yra funkcija visos eilės sistemos parametrų, kaip spaudimas, tūris, temperatūra, elektrinis potencijalas, cheminė sudėtis ir t. t. Vykstant tokioje fizikochemiškoje sistemoje atmainoms, keičiasi, t. y. mažėja arba didėja jos vidaus energija ir tuo pačiu laiku gaunamas tam tikras darbas ir atiduodamas arba absorbuojamas tam tikras šilimos kiekis. Pažymėsime vidaus energijos atmainą ženklu U, gautą darbą ženklu A, ir atiduotą sistemos šilimą ženklu Q. Tad energijos tvarumo dėsnis sako, kad $U = A - Q$. Termodinamikoje priimta sistemos vidaus energijos mažėjimą žymėti ženklu + (+ U), o vidaus energijos didėjimą ženklu — (— U); absorbuotą sistemos šilimą žymėti ženklu + (+ Q), o atiduotą šilimą ženklu — (— Q); ir pagaliau sistemos atliktą darbą + (+ A). Duota čia lygtis sako, kad algebrinė suma visų mechaninių ir šilimos efektų, lygiai kaip ir kitokios rūšies efektų, išreikštų mechaniniais bei šilimos vienetais, visuomet yra lygi sistemos vidaus energijos atmainai. Tai ir yra energijos tvarumo dėsnis.

Kalbant apie fizikochemiškos sistemos atliktą darbą, reikia turėti galvoje tai, kad tasai darbas, pereinant nuo vienos sistemos būklės į antrą, gali būti įvairaus didumo. Įsivaizduokim sau, pav., cilinderį, kuriame stūmekliu uždarytas dujų tūris v_1. Tegu iš oro stūmeklį veikia nuolatinis spaudimas p, kuris yra mažesnis kaip pačių dujų spaudimas. Tokiomis sąlygomis dujos plėsis, jų tūris didės, kol dujų spaudimas pasidarys lygus išoriniam spaudimui p. Jeigu tie du spaudimai išsilygins tada, kada dujos pasieks tūrį v_2, didesnį kaip v_1, tai dujų atliktas darbas bus $p (v_2 - v_1)$. (Šitas darbas bus išreikštas arbà litrais — atmosferomis, jeigu spaudimas bus išreikštas atmosferomis

ir tūris litrais, arba ergais, jeigu spaudimas bus išreikštas dinomis, o tūris cm^3). Iš parašytos darbo formulės aišku, kad, plečiantis dujoms, tas darbas bus lygus nuliui, jeigu išorinis spaudimas bus lygus nuliui. Antra vertus, tas darbas bus didelis, kada išorinis spaudimas bus žymiai mažesnis kaip dujų spaudimas. Vienu žodžiu, dujos, kurios plečiasi tokiomis sąlygomis, gali atlikti įvairaus didumo darbą, ir tasai darbas visiškai nepareina nuo pačių dujų spaudimo. Taigi kyla klausimas, ar yra to darbo didumo ribos, ar yra maksimalinis darbo kiekis? Paimsime dabar tas pačias dujas ir pažymėsime jų spaudimą raide p. Tegu išorinis spaudimas bus $p - dp$, t. y. be galo mažu dydžiu mažesnis kaip dujų spaudimas. Leisime dabar išsiplėsti dujoms tiek maža, kad jų tūris padidėtų be galo mažu tūriu dv. Tad dujų atliktas darbas bus $(p - dp)\ dv = pdv - dp.\ dv = pdv$, nes dpdv yra be galo mažas antros eilės dydis ir todel gali būti atmestas. Pažiūrėsime dabar, koks yra skirtumas tarp tokio dujų išsiplėtimo ir tarp aukščiau aprašyto dujų išsiplėtimo. Kada dujų spaudimas yra žymiai didesnis kaip išorinis spaudimas, tai dujos plečiasi greitai ir įsigyja tam tikrą judėjimo momentą. Sustabdant plėtimąsi, tasai judėjimo momentas virsta šilima. Vadinasi, tokiomis sąlygomis mes negalime gauti maksimum darbo, nes kinetinės energijos dujų dalis virsta čia ne darbu, o šilima. Tuo tarpu, kada dujos plečiasi taip, kad jų spaudimas yra labai mažu dydžiu didesnis kai išorinis spaudimas, jos plečiasi labai lėtai, neįsigyja judėjimo momento, ir todel tokiomis sąlygomis visa kinetinė dujų energija virsta darbu. Be to, toksai dujų išsiplėtimas bus grįžtamasis procesas, nes reikės išeikvoti darbą pdv, kad grąžintume dujas į jų pirmykštę būklę. Iš tikrųjų, sakysime, kad išorinis spaudimas yra lygus $p + dp$, o dujų spaudimas p, tad stūmeklis cilindery slinks žemyn, kol išorinis ir dujų spaudimai išsilygins ir, tasai išorinis spaudimas atliks darbą $(p + dp)\ dv = pdv + dpdv = pdv$. Jeigu mes atliktą sistemos darbą laikome teigiamu darbu ir suteikiame jam ženklą +, tai išorinio spaudimo, arba aplinkumos, atliktą darbą sistemos atžvilgiu reikia pažymėti ženklu —. Taigi besiplėsdamos dujos tokiomis sąlygomis atliks darbą + pdv, o spaudžiamos tokiomis sąlygomis atliks darbą — pdv. Vadinasi, čia procesas, vykdamas tam tikra linkme, duos tam tikrą darbo kiekį,

ir tuo pačiu darbo kiekiu šitą procesą bus galima pavaryti atgal ir grąžinti sistemą į jos pirmykštę būklę.

Kada tokiomis sąlygomis dujų tūris didėja labai mažu tūriu dv, tai, galima sakyti, kad jų spaudimas p nesikeičia. Bet jeigu dujų tūris, plečiantis joms didėja baigtu dydžiu nuo v_1 ligi v_2, tai dujų spaudimas nuolat keičiasi, mažėja ir, vadinasi, nuolat keičiasi skirtumas tarp išorinio spaudimo ir dujų spaudimo. Bet ir tokiomis sąlygomis galima varyti išsiplėtimo procesą grįžtamai ir gauti maksimum darbo. Reikia dabar visą dujų išsiplėtimo procesą padalyti į begalinę daugybę mažų išsiplėtimų dv (nuo v_1 ligi $v_1 + dv$, nuo $v_1 + dv$ ligi $v_1 + 2dv$ ir tt.), apskaityti kiekvieno tokio etapo darbas ir susumuoti, arba integruoti, visi darbai. Be galo mažas vieno etapo darbas bus čia pdv, o visų tokių be galo mažų darbų suma bus $\int_{v_1}^{v_2} pdv$. Kadangi mes čia turime darbo su dujomis, tai $pv = RT$ (jeigu mes turime 1 grammolekulą dujų) ir $p = \frac{RT}{v}$.

$$\text{Tad } \int_{v_1}^{v_2} pdv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Tai bus taip pat izoterminio dujų išsiplėtimo nuo tūrio v_1 iki tūrio v_2 maksimum darbas, nes tasai izoterminis išsiplėtimas atliktas grįžtamai. Kadangi išsiplėtimas čia buvo varomas visuomet palaikant be galo mažą skirtumą tarp dujų spaudimo ir išorinio spaudimo, tai aišku, kad toksai išsiplėtimas reikalingas yra be galo daug laiko. Vadinasi, grįžtamasis dujų išsiplėtimas, arba grįžtamoji dujų kompresija, negalima visiškai realizuoti. Taigi toksai grįžtamasis procesas, į kurį galima tik daugiau ar mažiau tikrybėje prisiartinti, yra grynai abstraktinis procesas. Dabar priimta tokius abstraktinius procesus vadinti termodinaminiais procesais.

Kada dujos plečiasi izotermiškai, tai darbas, atliekamas absorbuojamos iš aplinkumos šilimos sąskaitą. Kada dujos plečiasi grįžtamai, kitaip sakant, be galo lėtai, tai visa iš aplinkumos absorbuota šilima virsta darbu ir mes gauname maksimum darbo. Dalykas tas, kad tobulų dujų vidaus energija U pareina tik nuo temperatūros ir nepareina nuo tūrio. Vadinasi, plečiantis dujoms izotermiškai ir grįžtamai, pirmasai termodi-

namikos dėsnis atrodo taip: $U = O = A - Q$. Iš čia seka $A = Q$. Taigi šituo atveju aplinkumos šilima yra darbo versmė. Antra vertus, spaudžiant dujas izotermiškai ir grįžtamai, visas dujų atžvilgiu atliktas darbas virsta šilima, ir visa ta šilima atiduodama aplinkumai. Kada izoterminis procesas grįžtamasis, mes turime šilimos ir darbo lygybę. Kada dujos plečiasi negrįžtamai, darbo kiekis būna mažesnis, kaip absorbuota šilima ir, atvirkščiai, tas darbo kiekis būna didesnis kaip atiduota aplinkumai šilima, kada dujos spaudžiamos negrįžtamai.

Taip pat aišku, kad stūmeklis cilindery turi vaikščioti be jokio trynimosi, kad plečiantis dujoms būtų galima gauti maksimum darbo. Jeigu bus trynimasis, tai dalis darbo virs šilima ir, vadinasi, mes gausime mažiau darbo kaip absorbuota iš aplinkumos šilima. Taigi grįžtamieji procesai yra toki procesai, kuriuose trynimosi jėgos eliminuotos.

Taip pat visais tais atvejais, kada mes turime šilimos perėjimą iš aukštesnės temperatūros kūno į žemesnės temperatūros kūną be jokio darbo atlikimo, mes turėsime mažiau darbo kaip absorbuotos šilimos. Vadinasi, ir visus šilimos judėjimo procesus be darbo atlikimo kaip šilimos laidumas ir šilimos radiacija, reikia eliminuoti. Visi tokie procesai reiškia darbo nuostolį, nes visais tokiais atvejais šilimos dalis bus neproduktingai išsklaidyta.

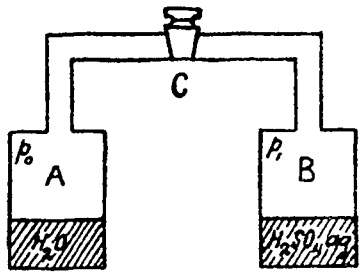
Pagaliau, kada dujos plečiasi į vakuumą, mes jau matėme, kad atliktas darbas taip pat yra lygus nuliui. Tai rodo, kad jeigu norima gauti maksimum drbo, tai visoki difuzijos procesai turi būti eliminuoti, nes bet kuris difuzijos procesas yra tam tikra prasme į vakuumą išsiplėtimas.

Visa tai apibendrindami, grįžtamąjį procesą galime apibrėžti kaipo tokį, kuris vyksta be galo lėtai ir kuriame neturi vietos nei trynimosi jėgos, nei šilimos laidumas, nei radijacija, nei difuzija. Aišku, kad tikrybėje tokių procesų nėra, ir tokį procesą galima realizuoti tiktai abstraktiškai. Taigi visi be išimties gamtos procesai yra negrįžtamieji. Toki procesai dažnai vadinasi spontaniniais, o grįžtamuosius procesus mes turime tiktai termodinamikoje. Taigi grįžtamasis procesas yra tam tikras termodinaminis metodas tai ar kitai fizinės chemijos problemai spręsti.

Kad dar geriau susipažintume su sąlygomis maksimum darbui gauti, paimsime dar porą pavyzdžių.

Įsivaizduokim vėl cilinderį su stūmekliu be trynimosi ir svorio ir tame cilindery tam tikrą skysto vandens kiekį, ir sočius jo pasiausviroje garus. Pažymėsime sočių garų spaudimą raide p. Mes žinome iš fizikos, kad tasai sočių garų spaudimas pareina tik nuo temperatūros ir nepareina nuo skystimo kiekio ir jo garų kiekio, kolei mes turime abidvi fazes. Tegu sočių garų spaudimas p bus be galo mažu dydžiu dp didesnis už išorinį spaudimą. Tai rodo, kad išorinis spaudimas bus p — dp. Tokiose sąlygose stūmeklis cilindery kils aukštyn ir, kadangi sočių garų spaudimas p pasiliks pastovus, tai vanduo virs garais. Leisime tokiu būdu išgaruoti 1 grammolekulei vandens ir tegu nuo to garų tūris padidės per V cm.^{3}, o skystimo tūris sumažės v cm.^{3}, kitaip sakant, tegu tūrio padidėjimas bus V — v. Tad garavimo atliktas darbas bus p (V—v) = pV, nes čia išgaravusio skystimo tūris v yra daug sykių mažesnis už susidariusių garų tūrį V. Taikindami garams dujų dėsnius, mes turėsime lygtį: pV = RT. Tai bus darbas, atliktas vienos grammolekulės vandens išgaravimo. Kadangi šitas garavimas ėjo be galo lėtai, tai gautas tokiomis sąlygomis darbas bus maksimum darbas. Garuojant skystimui, absorbuojama šilima. Kada skystimas garuoja greitai, tai apylinkės šilima nespėja padengti paties skystimo šilimos, išeikvotos garavimui, ir skystimo temperatūra krinta. Bet čionai mes turėjome be galo lėtą garavimą. Tokiomis sąlygomis reikalinga garavimui šilima visa paimta iš aplinkumos, ir patsai garavimas buvo grįžtamasis izoterminis procesas. Bet čionai ne visa absorbuota iš aplinkumos šilima virto darbu. Gautas maksimum darbas yra RT=2.373=746 kalorijų vienai grammolekulei, jeigu garavimas vyko virimo temperatūra 100°C. Skaitydami 1 grm., mes turėsime: $\frac{746}{18} = 41{,}6$ kalorijų. Tuo tarpu 1 gramo vandens 100° išgaravimui aplinkuma turi duoti 537 kalorijas. Šita garinant absorbuota šilima vadinasi slapta garavimo šilima. Taigi tik maža tos šilimos dalis virsta mechaniniu darbu, o kita didžioji dalis pasilieka vandens molekulių kinetinės energijos pavidale. Todel čia ir kalbama apie išorinį ir vidinį izoterminio garavimo darbą, arba apie vidinę ir išorinę slaptą garavimo šilimą.

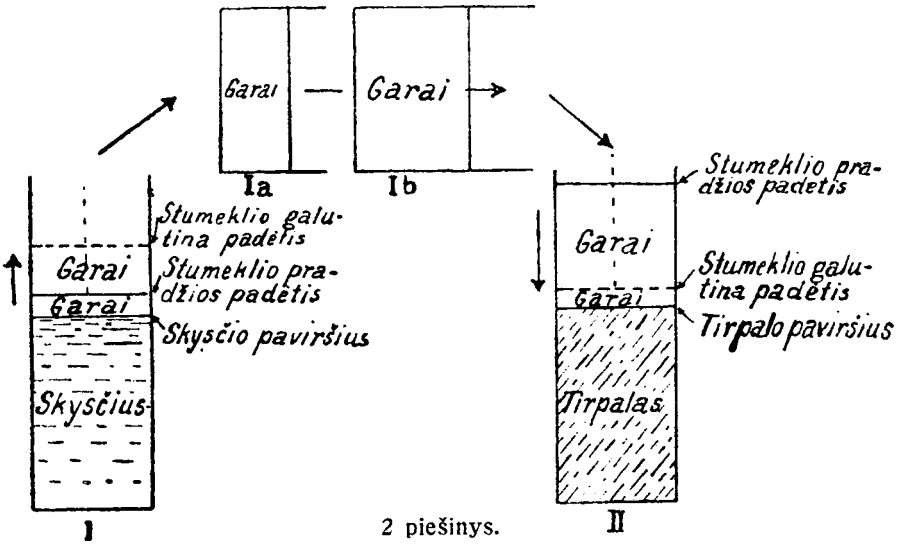
Paimsime dar tokį garavimo ir išsiplėtimo pavyzdį, kuris turi didelės bendros reikšmės termodinamikoje. 1 piešinys atvaizduoja du cilinderius A ir B, kurie sujungti tarp savęs komunikacijos vamzdžiu. Tasai vamzdis aprūpintas kranu C, kuriuo galima atskirti vieną cilinderį nuo antro, arba sudaryti tarp jų susisiekimą. Cilindery A mes turime vandens H_2O pusiausviroje su sočiais garais spaudimo p_0. Cilindery B mes turime sieros rūkšties H_2SO_4 tirpalą vandeny taip pat pusiausviroje su vandens garais spaudimo p_1, kuris yra mažesnis kaip p_0. Čia mes turime dar ir sieros rūgšties garų, bet jų spaudimas, sulyginti su vandens garų spaudimu, yra labai mažas, taip kad mes šitą dydį galime ignoruoti. Jeigu dabar atidarysime



1 piešinys.

kraną C ir sudarysime susisiekimą tarp indų A ir B, tai vandens garai iš indo A plėsis į indą B ir, kaipo išdava, vanduo inde A garuos, o inde B vandens garai kondensuosis. Jeigu skirtumas $p_0 - p_1$ neperdidelis, tai reikalinga vandens garavimui šilima bus visa paimta iš aplinkumos, o garų kondensacijos šilima visa bus atiduota aplinkumai, ir šitas procesas bus izoterminis. Šitas procesas vyks tolei, kol sieros rūkšties tirpalas taip prasiskies, kad vandens garų spaudimas į tą tirpalą pasidarys toks pat, kaip vandens garų spaudimas inde A. Faktiškai tai įvyks tada, kada visas vanduo inde A išgaruos ir pasiliks jame tik nesotūs vandens garai, o antra vertus beveik visas išgaravęs vanduo susikondensuos inde B. Taigi šitą procesą mes galime pavadinti izotermine tyro vandens į sieros rūkšties tirpalą destiliacija. Šita izoterminė vandens destiliacija yra mechaniško darbo versmė, nes, padėjus stūmeklį susisiekimo vamzdyje, tasai stūmeklis bus varomas didesnio garų spaudimo p_0 į mažesnio garų spaudimo p_1 pusę. Bet apra-

šytas čia procesas nėra grįžtamasis procesas, nes skirtumas $p_0 - p_1$ čia nėra be galo mažas ir vandens garavimas, jo garų išsiplėtimas ir tų garų kondensacija nėra be galo lėta. Vadinasi, čia neišpildytos tos sąlygos, kurios yra reikalingos procesui grįžtamai vykti. Aprašytas čia procesas yra natūralus, arba spontaninis, procesas ir tokiu procesu negalima gauti maksimum darbo. Kad tą gautume, turime atlikti termodinaminį destiliacijos procesą, arba vadinamą izoterminį grįžtamąjį trijų laipsnių procesą.



2 piešinys.

2 piešinys duoda tokio termodinaminio proceso schemą. Mes čia turime I cilinderį, kuriame pusiausviroje yra skystas vanduo su sočiais vandens garais spaudimo p_0 tam tikra temperatūra. II cilindery mes turime sieros rūkšties tirpalą ta pačia temperatūra kaip I cilindery, taip pat pusiausviroje su vandens garais spaudimo p_1, taip kad $p_1 < p_0$. Tirpalo kiekis II cilindery yra toks didelis, kad pridėjimas 1 grammolekulės vandens (tirpintuvo) be galo maža keičia tirpalo koncentraciją. Be to piešiny schematiškai atvaizduoti du cilinderiai I a ir I b. Visi cilinderiai aprūpinti stūmekliais ir pertvaromis, kurias be trynimo galima įkišti į cilinderius ir ištraukti iš jų. Turint šitą aparatūrą, atliekamas izoterminis grįžtamasis procesas tokiais trimis laipsniais:

1 grammolekulė skystimo I cilindery izotermiškai ir grįžtamai išgarinama. Garavimo darbas $p_0 v_0 = RT$ (kaip jau anksčiau pasakyta v_0 yra susidariusių garų tūris, o išgaravusio skystimo tūris, kaipo mažas dydis, atmetamas).

Pertvaromis be trynimo mes atskiriame šitą garų grammolekulę ir pervedame ją į I a cilinderį. Šitos operacijos nereikalingos darbo. Dabar leidžiame šitai grammolekulei garų išsiplėsti nuo spaudimo p_0 iki spaudimo p_1 izotermiškai ir grįžtamai, vadinasi, be galo lėtai. Kaip jau mes matėme, šito izoterminio grįžtamojo išsiplėtimo darbas bus $RT \ln \frac{v_1}{v_0}$, jeigu v_1 reiškia 1 grammolekulės garų tūrį prie spaudimo p_1, o v_0 prie spaudimo p_0 ir taikinant garams dujų dėsnius.

Dabar garai gali būti be jokio darbo perkelti į I b cilinderį, kuris susisiekia su II cilinderiu. Kadangi garų spaudimas I b cilindery ir II cilindery dabar yra tas pats, būtent p_1, tai mes dabar galime atlikti trečiąjį proceso laipsnį, būtent pavartoję spaudimą $p_1 + dp$, galime grįžtamai ir izotermiškai sukondensuoti grammolekulę garų II cilindery, kitaip sakant, galime suvaryti 1 grammolekulę vandens į II cilinderio tirpalą. Mūsų arba aplinkumos atliktas darbas čia bus $p_1 v_1$. Šitas darbas reiks paimti su ženklu —.

Tokiomis sąlygomis, kaip čia aprašyta, mes gausime maksimum darbo. Pažymėję šitą darbą raide A, pirmuoju termodinamikos dėsniu, mes turėsime: $A = p_0 v_0 + RT \ln \frac{v_1}{v_0} - p_1 v_1$. Bet $p_0 v_0 = p_1 v_1 = RT$, nes šitas trijų laipsnių procesas atliktas izotermiškai, t. y. nuolatinos temperatūros. Taigi izoterminės trijų laipsnių destiliacijos maksmum darbas bus:

$$A = RT \ln \frac{v_1}{v_0} = RT \ln \frac{p_0}{p_1}.$$

Bet šitas maksimum darbo reiškinys bus kitoks, jeigu garams negalima bus taikinti dujų dėsnio $pv=RT$, kuris veikia tiktai tobūląsias dujas. Tada pirmojo izoterminės grįžtamosios destiliacijos laipsnio ir trečiojo laipsnio darbai bus iš eilės: $+ p_0 v_0$ ir $- p_1 v_1$, o antrojo laipsnio darbas bus $\int_{v_0}^{v_1} pdv$. Tai yra izoterminio išsiplėtimo darbas, atlikto grįžtamai, t. y. išsiplėtimo begalinė daugybė etapų, taip kad kiekvienam etapui

tūrio padidėjimas yra be galo mažas dydis dv. Taigi dabar maksimum darbas $A = p_0 v_0 + \int_{v_0}^{v_1} pdv - p_1 v_1$.

Bet dabar negalima taikinti dujų dėsnio ir todel p v nebelygus RT ir nebelygus $p_1 v_1$. Taip pat $\int_{v_0}^{v_1} pdv$ nebelygus $RT \ln \frac{v_1}{v_0}$. Bet kad ir kažin koki santykiai tarp p ir v būtų, mes galime visuomet integruoti dalimis, remdamies: $\int_{p_0 v_0}^{p_1 v_1} d(pv) = \int_{v_0}^{v_1} pdv + \int_{p_0}^{p_1} vdp$ arba $\int_{v_0}^{v_1} pdv = \int_{p_0 v_0}^{p_1 v_1} d(pv) - \int_{p_0}^{p_1} vdp = p_1 v_1 - p_0 v_0 - \int_{p_0}^{p_1} vdp$.

Taigi izoterminės grįžtamosios trijų laipsnių destiliacijos maksimum darbą galima išreikšti ir taip:

$$A = p_0 v_0 + p_1 v_1 - p_0 v_0 - \int_{p_0}^{p_1} vdp - p_1 v_1 = - \int_{p_0}^{p_1} vdp.$$

Nustatant empiriniu būdu v ir p santykius, visuomet galima surasti integralą $-\int_{p_0}^{p_1} vdp = A$. Kada negalima taikinti dujų dėsnio, galima kai kuriais atvejais pasinaudoti Van der Waalso lygtimi $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ šiam integralui surasti, nes Van der Waalso lygtis aplamai tinka netobuloms dujoms ir garams. Bet turint darbo su tobulomis dujomis, vadinasi, taikinant lygtį $pv = RT$, iš kur $v = \frac{RT}{p}$, mes gausime:

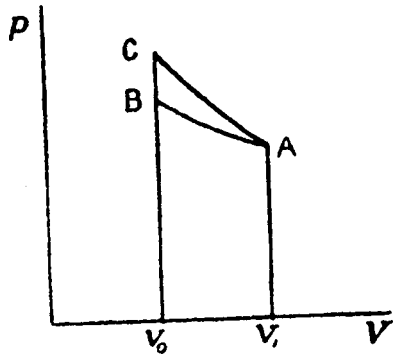
$$- \int_{p_0}^{p_1} vdp = - RT \int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{p} = - RT \ln \frac{p_1}{p_0} = RT \ln \frac{p_0}{p_1} = RT \ln \frac{v_1}{v_0}.$$

Dujų, skystų ir kietų kūnų ekspansijos darbas padidėjus tūriui be galo mažu dydžiu dv visuomet yra lygus pdv. Vadinasi, reiškinys vdp nėra darbas aplamai, bet tobulų dujų atsitikime mes turime: $d(pv) = pdv + vdp = dRT = 0$ arba $pdv = - vdp$. Taigi šitame atsitikime ir darbo reiškinys pdv ir reiškinys — vdp yra lygūs, ir todel šitame atsitikime integralai $\int_{v_0}^{v_1} pdv = - \int_{p_0}^{p_1} vdp = RT \ln \frac{v_1}{v_0}$. Šituo izoterminės grįžtamosios trijų laipsnių destiliacijos maksimum darbo reiškiniu mums teks dažnai naudotis, taikinant termodinamikos metodus fizikocheminiams procesams.

Turint darbo su ta ar kita sistemos atmaina, dalis sistemos energijos gali virsti darbu. Helmholtzo pasiūlymu, tą dalį energijos, kuri virsta darbu, priimta vadinti laisva sistemos energija, o kitą dalį, kuri nevirsta darbu — surišta sistemos energija. Taigi visiems izoterminiams grįžtamiesiems procesams maksimum darbas yra lygus laisvos energijos atmainai. Aplamai, kada sistema atlieka darbą, jos laisva energija mažėja. Bet reikia turėti galvoje, kad nevisuomet tokiomis sąlygomis mažėja vidaus energija. Dalykas toks, kad plečiantis dujoms ir garuojant skystimams, darbas atliekamas iš aplinkumos absorbuotos šilimos sąskaita. Taigi, lygindami gautąjį darbą su laisvosios energijos atmaina, turime atsižvelgti į sistemos ir aplinkumos šilimą. Kitaip sakant, kalbant apie sistemos laisvą energiją, reikia turėti galvoje ir sistema ir jos aplinkuma. Kada dujos plečiasi izotermiškai ir grįžtamai, darbas atliekamas aplinkumos šilimos sąskaiton. Vadinasi, tos aplinkumos laisva energija mažėja, o vidaus dujų energija pasilieka šituo atsitikimu be atmainos. Kitaip atrodo dalykai, kada garuoja skystimas. Ir čia darbas yra lygus laisvos energijos atmainai, tiksliau sakant, laisvos energijos sumažėjimui. Bet tuo pačiu laiku mes čia turime vidaus energijos padidėjimą, nes vienos grammolekulės garų energija, kaip jau mes matėme, yra žymiai didesnė už skystimo 1 grammolekulės energiją, kai yra ta pati temperatūra. Taigi čia laisvos energijos mažėjimas yra surištas su vidaus energijos padidėjimu. Dažnai šitos dvi funkcijos keičiasi ta pačia prasme, bet garavimo pavyzdys kaip tiktai rodo, kad paprasto santykio tarp vidaus sistemos energijos ir jos laisvos energijos, remiantis vien tik pirmuoju termodinamikos dėsniu, nustatyti negalima. Vėliau mes susipažinsime su Gibbso-Helmholtzo lygtimi, kuri nustato santykius vidaus sistemos energijos ir jos laisvos energijos visokiems grįžtamiesiems izoterminiams procesams, kuriems vykstant, tūris nesikeičia.

Kada dujos spaudžiamos, tai išorinis veiksnys, sakysime, aplinkuma, atlieka darbą dujų atžvilgiu, ir tasai darbas nevienodas, spaudžiant dujas izotermiškai arba adiabatiškai. Darbo skirtumą vienu ir kitu atveju atvaizduoja 3 piešinio diagrama. Čia abscisėmis pažymėti tūriai, o ordinatėmis dujų spaudimai. Spaudžiant dujas, spaudimo darbas virsta šilima ir

jeigu ta šilima be jokių kliūčių atiduodama aplinkumai, tai mes turėsime izoterminę dujų kompresiją. Mes turėsime dujų kontrakciją nuo tūrio v_1 ligi mažesnio tūrio v_0, ir kompresijos darbas bus čia lygus plotui v_0BAv_1. Linija BA vadinasi izoterma, nes ji atvaizduoja tūrio ir spaudimo santykius, kai yra nuolatinė temperatūra. Bet jeigu tos pačios dujos bus spaudžiamos tokiose sąlygose, kad susidaranti iš darbo šilima negalės išeiti į aplinkumą, tai dujų temperatūra kils ir del tos priežasties dujos stengsis užimti didesnį tūrį. Vadinasi, čia reikalingos bus didesnės pastangos dujoms nuo tūrio v_1 ligi tūrio v_0 su-



3 piešinys.

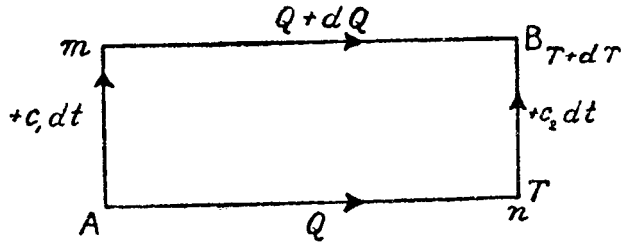
spausti. Toksai dujų suspaudimas vadinasi adiabatinis ir aišku, kad adiabatinės kompresijos darbas bus didesnis už izoterminės kompresijos tose pačiose tūrio ribose. Tai ir atvaizduoja 3 piešinio diagrama, kurioje adiabatinės kompresijos darbas yra lygus plotui v_0CAv_1. Tasai plotas didesnis už plotą v_0BAv_1, ir kreivoji CA, vadinamoji adiabata, yra statesnė už izotermą BA. Šita kreivoji CA išreiškia p ir v santykius, keičiantis tūriui adiabatiškai nuo v_1 ligi v_0.

Dabar, remdamies pirmuoju termodinamikos dėsniu, duosime tobulų dujų definiciją, nes visuose anksčiau duotuose pavyzdžiuose mes turėjome reikalo su tobūlomis dujomis, ir toliau termodinamikoje be tobulų dujų neapsieisime. Šita definicija remiasi žinomu bandymu, atliktu Gay — Lussaco ir kiek vėliau Joulio. Jiedu paėmė du cilinderius, sujungtus susisiekimo vamzdžiu, kurių viename buvo dujos, o kitas buvo evakuotas. Cilinderiai buvo atskirti vienas nuo antro kranu. Šitas

prietaisas buvo įdėtas į kalorimetrą su vandeniu ir su dviem termometrais arti abiejų cilinderių. Pasukus kraną ir padarius susisiekimą tarp cilinderių, dujos iš vieno cilinderio skverbiasi į kitą difuzijos keliu taip, kad galų gale abiejuose cilinderiuose susidaro to paties spaudimo dujos. Gay — Lussacas ir Joulis konstatavo, kad vandens temperatūra arti to cilinderio, kur buvo suspaustos dujos, truputį nupuolė, o arti antro cilinderio, kur buvo vakumas, tiek pat pakilo. Sumaišius vandenį maišikliu, vandens temperatūra, pasibaigus difuzijai, pasiliko tokia pat, kokia ji buvo prieš prasidedant difuzijai. Pritaikinsime šitam eksperimentui pirmąjį termodinamikos dėsnį $U = A - Q$. Čia $Q = O$, nes kalorimetro vandens temperatūra pasiliko be atmainos. Vadinasi, dujos besiplėsdamos aukščiau nurodytu būdu, neabsorbavo iš vandens ir neatidavė vandeniui šilimos. Bet taip pat šitam eksperimente darbas $A = O$, nes dujos plėtėsi į vakumą, vadinasi, prieš spaudimą $p = O$. Taigi išeina, kad $U = O$. Vadinasi, dujų vidaus energija nepareina nuo dujų tūrio, nes, pasibaigus difuzijai, aprašytajame eksperimente dujos užėmė dukart didesnį tūrį, kaip prieš difuziją. Bet šita išvada liečia tik tobūlas dujas, nes vėliau tas pats Joulis kartu su W. Thomsonu labai tiksliu ir švelniu eksperimentu įrodė, kad visos konkrečios dujos, išėmus tik vandenilį, plėsdamosi į vakumą, rodo didesnį ar mažesnį temperatūros kritimą, bet, aplamai, nedidelį. Vadinasi, visų konkrečių dujų vidaus energija pareina nuo tūrio; kitaip sakant, tokios dujos plėsdamosi atlieka tam tikrą darbą prieš savo kohezijos jėgas savo šilimos sąskaiton. Šituo faktu, Joulio ir Thomsono nustatytu, remiasi Lindė's ir kitų mokslininkų mašinos skystam orui ir aplamai skystoms dujoms gaminti. Tobūlos gi dujos yra tokios dujos, kurių kohezijos jėga yra lygi nuliui ir todel jos plėsdamosi atlieka darbą tik prieš išorinį spaudimą, o vidaus arba kohezijos jėgos darbas yra lygus nuliui. Todel tobulos dujos yra tokios dujos, kurių vidaus energija pareina tik nuo temperatūros ir visiškai nepareina nuo tūrio. Aišku, kad ir tobulos dujos yra abstrakcijos dalykas, kaip ir grįžtamieji procesai. Bet tasai abstrakcijos dalykas yra labai naudingas, teoriniai fizinės chemijos procesus tyrinėjant. Iš visų dujų už vis labiau panašus į tobūląsias dujas yra vandenilis. Bet ir čia identiškumo nėra, nes ligi — 80° temperatūros plečiančiosi vandenilio tem-

peratūra truputį kyla ir tik žemiau —80° vandenilis ima elgtis, kaip ir visos kitos konkrečios dujos.

Galop duosime dar vieną pirmojo termodinamikos dėsnio taikinimo pavyzdį, būtent, sekdami Kirchhoffu, nustatysime chemijos reakcijos šilimos efekto Q_v santykius prie dviejų temperatūrų T ir T + dT. Kada, vykstant chemijos reakcijai, sistemos tūris nesikeičia, tai $U = -Q_v$, žodžiu, vidaus energijos mažėjimas yra lygus atpalaiduotai, arba atiduotai aplinkumai, šilimai. Aplamai, tokiomis sąlygomis vidaus energijos atmaina yra lygi šilimos efektui. Norėdami nustatyti kalbamus santykius, pasinaudosime 4 piešinio diagrama. Čia mes turime dvi tos pačios



4 piešinys.

sistemos pádėtį A ir B. Padėtis A atsako temperatūrai T. Tegu, vykstant chemijos reakcijai temperatūra T, atsipalaiduoja šilima Q. Padėtis B atsako aukštesnei temperatūrai, būtent T + dT. Tegu vykstant reakcijai, kai yra aukštesnė temperatūra, atsipalaiduoja šilima Q + dQ. Be to, pažymėsime lygiamąją šilimą, arba reaguojančių medžiagų šilimos talpumą ženklu c_1 ir reakcijos produktu c_2. Iš padėties A į padėtį B mūsų cheminė sistema gali pereiti dviem keliais: AnB keliu ir AmB keliu. Eidama pirmuoju keliu chemijos reakcija vyksta temperatūroje T ir atsipalaiduoja šilima Q. Paskui reakcijos produktams suteikiama šilima $c_2 . dT$, kad reakcijos produktų temperatūra pakiltų ligi T + dT. Tokiu būdu sistema iš padėties A patenka į padėtį B.

Antrame kelyje mes iš karto suteikiame sistemai, t. y. reaguojančioms medžiagoms, šilimos kiekį $c_1 . dT$, kad sistemos temperatūra pakiltų ligi T + dT, ir jau paskui leidžiame vykti chemijos reakcijai šita aukštesne temperatūra. Vykstant reakcijai, atsipalaiduoja šilimos kiekis Q + dQ. Mes vėl turėsime siste-

mą padėty B. Pirmasai termodinamikos dėsnis sako, kad, pasiekus padėtį B, sistemos energija bus ta pati ir nepareis nuo to kelio, kuriuo ta padėtis pasiekta. Pirmuoju keliu šilimos balansas yra $Q + c_2\,dT$, o antruoju $Q + dQ + c_1\,dT$. Taigi pirmuoju termodinamikos dėsniu $Q + c_2\,dT = Q + dQ + c_1\,dT$ arba $\frac{dQ}{dT} = -\frac{dU}{dT} = c_2 - c_1$ arba $\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2$. Žodžiu sakant, temperatūrinis reakcijos šilimos efekto koeficijentas, arba temperatūrinis sistemos vidaus energijos su priešingu ženklu koeficijentas, yra lygus šilimos talpumų reakcijos produktų ir reaguojančių medžiagų skirtumui. Šita išvada iš pirmojo termodinamikos dėsnio žinoma kaipo Kirchhoffo dėsnis. Tas dėsnis įgalina mus suskaityti reakcijos šilimos efektą bet kokioje temperatūroje, žinant tą efektą iš kalorimetrinių bandymų tik vienoje tam tikroje temperatūroje ir, žinant arba nustatant kalorimetriniais bandymais lyginamąsias reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų šilimas. O lyginamųjų šilimų kalorimetriniai matavimai yra daug paprastesni ir lengvesni dalykai, kaip reakcijos šilimos efekto kalorimetrinis matavimas įvairiose temperatūrose.

Kada, pradedant tam tikra padėtimi A, sistema nuosakiai pervedama per visą eilę tarpinių padėčių ir, grąžinama į pirmykštę padėtį A, kalbama apie ciklinį procesą. Jeigu visi tie tarpiniai procesai, kuriais sistema pervedama per eilę tarpinių padėčių ir grąžinama į pirminę padėtį A, yra grįžtamieji procesai, tai toksai ciklinis procesas vadinasi grįžtamasis ciklinis procesas. Taigi grįžtamajam cikliniam procesui galioja visa tai, kas pasakyta aplamai apie grįžtamuosius procesus. Žodžiu, grįžtamasis ciklinis procesas yra abstraktinis arba termodinaminis procesas, nes visi gamtos arba spontaniniai procesai iš esmės yra negrįžtamieji procesai. Kada sistema, išvesta iš padėties A, grįžta į padėtį A grįžtamai ar negrįžtamai, tai vidaus sistemos energija pasilieka nepasikeitus. Vadinasi $U = 0$, nes vidaus sistemos energija, kaip fizinio kūno spalva, forma, tūris ir tt. pareina tiktai nuo sistemos padėties. Grįžę į tą pačią padėtį, mes turėsime tą pačią vidaus energiją. Bet šilimos efektų suma ir atliktų darbų suma nevisuomet bus nulis, nes šilimos efektas Q ir atliktas darbas A necharakterizuoja sistemos, nėra

jos savybės, surištos su jos struktūra. Šilima, vykstant cikliniam procesui, čia atiduodama aplinkumai, čia absorbuojama iš aplinkumos. Taip pat ir su darbu: sistema čia atlieka darbą, čia aplinkuma sistemos atžvilgiu atlieka darbą. Bet kadangi $U = A - Q = 0$, tai (algebrinė) visų atliktų darbų suma yra lygi visų šilimos efektų sumai. Ir šita išvada iš pirmojo termodinamikos dėsnio galioja be jokios išimties ir grįžtamiesiems ir negrįžtamiesiems cikliniams procesams, dujoms, skysčiams ir kietiems kūnams ir homogeninėms ir heterogeninėms sistemoms.

Tipingas izoterminio ciklo pavyzdys — tai aukščiau duotas izoterminės destiliacijos pavyzdys. Anksčiau aprašyti tik trys šito proceso laipsniai. Norint jį užbaigti, reikia iš tirpalo prieš osmotinio spaudimo jėgą išimti vieną grammolekulę vandens. Toliau reikia tą vandenį išgarinti, atskirti garus pertvara be trynimo ir suspausti juos, ligi jų spaudimas pasidarys lygus tyro vandens garų spaudimui (arba, aplamai, tyro tirpintuvo) ir pagaliau šitą grammolekulę garų suvaryti (sukondensuoti) į skystimą. Tada visa sistema bus toje padėty, kuria pradėta. Jeigu pirmieji, anksčiau aprašyti ir čia paminėti trys laipsniai bus atlikti grįžtamai, tai visas ciklinis procesas bus grįžtamasis. Bet ir grįžtamajam ir negrįžtamajam šitam procesui pirmuoju termodinamikos dėsniu veikia lygtis: $\Sigma(A) = \Sigma(Q)$. Proceso grįžtamumui veikia anksčiau nurodytos sąlygos, t. y. trynimo jėgų, šilimos judėjimo be darbo atlikimo ir difuzijos (t. y. dujų išsiplėtimo be darbo atlikimo) eliminavimas. Be to dar būtina grįžtamumo sąlyga yra ta, kad kiekvienas ciklinio proceso etapas be galo mažai skirtųsi nuo pusiausviros padėties. Žodžiu, spaudžiant dujas, reikia spausti jas taip, kad skirtumas tarp išorinio spaudimo ir dujų spaudimo būtų be galo mažas, arba, plečiantis dujoms, ir absorbuojant iš aplinkumos šilimą, reikia, kad tos aplinkumos temperatūra skirtųsi nuo dujų temperatūros (būtų aukštesnė už dujų temperatūrą) be galo mažu dydžiu. Trumpai — reikia, kad visur sistemos padėtis be galo mažai skirtųsi nuo pusiausviros padėties. Ir tikrai grįžtamasis procesas yra toks procesas, kada visi iš eilės sudarą ciklą procesai apgręžiami laiko atžvilgiu, t. y. kada kiekvieno etapo tiesioginė ir atvirkščia eiga vyksta tuo pačiu laiku. Žodžiu, visoki judėjimai, cheminės atmainos, elektros transportas ir t. t.,

apgręžiami tuo pačiu laiku, paliekant be atmainos visas veikiančias mechanines jėgas. Taip apibūdina grįžtamąjį ciklinį procesą prof. Orr.

Užbaigsime šitą paragrafą nurodydami įvairias išorinio darbo formas, nes, kaip jau mes matėme šitame paragrafe, darbo koncepcija turi ypatingos reikšmės termodinamiškai nagrinėjant fizikochemiškus procesus. Visų pirma mechaninio darbo išteklius yra sistemos tūrio didėjimas, t. y. dujų išsiplėtimas, tirpalo praskiedimas, garavimas ir t. t. Vykstant išsiplėtimui izotermiškai, darbas čia atliekamas aplinkumos šilimos sąskaita. Mes sakome, kad aplinkumos laisvos energijos sumažėjimas yra lygus darbui.

Įkišus į vandenį siaurą švarų ir sušlapintą iš vidaus stiklo vamzdį (kapiliarinį vamzdį), vanduo kyla aukštyn. Čionai kapiliarinės jėgos, kurios reiškiasi skystimo ir stiklo kontakto vietoje, atlieka darbą prieš svorio jėgą. Šitą darbą galima pavadinti gravitacijos darbu arba kapiliarinių jėgų darbu. Pažymėję aukštį, ligi kurio kapiliariniam vamzdy pakils vanduo, ženklu h, skystimo tankumą ženklu d ir žemės greitėjimą ženklu g, gausime atliktą kapiliarinių jėgų darbą, hdg ergų. Šitas darbas bus lygus skystimo paviršiaus laisvos įtempimo energijos sumažėjimui.

Pagaliau labai dažnai, pavyzdžiui, visais galvaniniais elementais, darbas gaunamas elektros energijos pavidalu. Kadangi visa elektros energija virsta mechaniniu darbu, tai sudaryta galvaninio elemento elektros energija galima varyti variklį. Ir čia darbas yra lygus cheminės sistemos laisvos energijos sumažėjimui.

Visais čia nurodytais atsitikimais darbas yra lygus laisvos energijos atmainai, jeigu nurodyti procesai vyksta izotermiškai, ir tasai darbas bus maksimum darbas, jeigu tie procesai vyksta grįžtamai. Aplamai, kad ir kažin kokia būtų sistema, jeigu tik sistemos atmaina vyksta izotermiškai, tos sistemos ir jos apylinkės laisvos energijos atmaina visuomet yra lygi darbui.

§ 2. Antrasai termodinamikos dėsnis ir jo taikinimai. Clausiuso ir Thomsono formulavimas. Carnot'o teorema ir kiekybinis antrojo termodinamikos dėsnio išreiškimas. Carnot'o ciklas ir Clapeyrono lygtis. Tos lygties reikšmė fizinei chemijai. Gibbso-Helmholtzo lygtis. dU, dA ir dQ formos. Pilnasis ir nepilnasis diferencijalai. Įvairios pirmojo termodinamikos dėsnio formos. Entropijos sąvoka ir antrasis termodinamikos dėsnis kaipo entropijos dėsnis. Entropijos interpretacija. Tobūlų dujų entropijos lygtys. Pirmojo ir antrojo termodinamikos dėsnių sujungimas.

Pirmasai termodinamikos dėsnis sako, kad visais tais atvejais, kada darbas virsta šilima, arba atvirkščiai, pasireiškia pastovus darbo ir šilimos santykis, vadinamas mechaniniu šilimos ekvivalentu. Bet tasai dėsnis nieko nesako apie tai, kokiomis sąlygomis šilima virsta darbu. Mechaninis darbas lengvai visas gali pereiti ir pereina į šilimą, bet visiškai negalima viso duotojo šilimos kiekio paversti darbu. Dažnai šilima visiškai nevirsta darbu. Taip antai, ore arba vandeny yra begalė šilimos, bet jokiu būdu šitos šilimos negalima paversti darbu, kitaip sakant, negalima vandenyno arba oro šilimos sunaudoti tam, kad ji varytų garlaivį arba aeroplaną. Patyrimas rodo, kad šilima gali būti paversta darbu tiktai tada, kada ji savaime slenka iš aukštesnės temperatūros kūno į žemesnės temperatūros kūną. Šilima niekuomet savaime neslenka iš žemesnės temperatūros kūno į aukštesnės temp. kūną. Toksai šilimos judėjimas galimas tiktai darbo sąskaita. Tai yra prityrimo dalykai, ir šituos dalykus pirmutinis pabrėžė Sadi Carnot'as, kuris kaip tiktai užsidavė uždavinį surasti, kuriomis sąlygomis iš šilimos galima gauti maksimum darbo, ir išsprendė šitą uždavinį.

Jeigu šilima savaime eitų iš žemesnės temperatūros vietų į aukštesnės t-ros vietas, tai tada galima būtų tokios aplinkumos

šilimą, kurios visos dalys turi tą pačią temperatūrą, paversti darbu. Kitaip sakant, tada galima būtų vandenyno šilima varyti garlaivį, o oro šilima varyti aeroplaną. Vienu žodžiu, tada galima būtų konstruuoti antros rūšies Perpetuum Mobile. Vadinasi, čia pirmasai termodinamikos dėsnis, arba energijos tvarumo dėsnis, nebūtų sulaužytas, nes toksai variklis duotų darbą aplinkumos šilimos sąskaita, tuomet kaip I rūšies Perpetuum Mobile yra toks variklis, kuris duoda begalę darbo, neeikvodamas jokios išorinės energijos. Taigi antrąjį termodinamikos dėsnį galim išreikšti ir taip: **antros rūšies Perpetuum Mobile negalimas dalykas.** Vokietis Clausius formuluoja šitą dėsnį taip: „Automatiškai veikianti mašina, kuri atlieka ciklą, negali be išorinio veiksnio pagalbos perkelti šilimos iš žemesnės temperatūros kūno į aukštesnės temperatūros kūną, arba šilima savaime negali pereiti iš šaltesnio kūno į šiltesnį kūną".

Kitas fizikas, anglas Williamas Thomsonas, taip formuluoja šitą dėsnį[1]): „Veikiant negyvai medžiagai, negalima gauti mechaniško efekto iš bet kurios dalies materijos, atvėsinus ją žemiau tos temperatūros, kurią turi šalčiausias iš aplinkumos kūnų. Jeigu atmestum šitą aksijomą visoms temperatūroms, tai reikėtų manyti, kad galima būtų padirbti automatiškai veikiančią mašiną, kuri galėtų sukurti mechanišką efektą paprastu vandenyno arba žemės vėsinimu, ir toksai procesas galėtų tęstis, kolei žemė ir vandenynas nustotų savo šilimos, iš tikrųjų, kolei visas pasaulis nustotų savo šilimos".

Visi šitie antrojo termodinamikos dėsnio formulavimai yra kokybiniai. Iš tų formulavimų aišku, kad antrasai termodinamikos dėsnis liečia tą krypti, kuria savaime vyksta negyvos gamtos procesai, tuomet kai pirmasai termodinamikos dėsnis visiškai neliečia procesų krypties klausimo. Šitie antrojo termodinamikos dėsnio formulavimai galioja ir grįžtamiesiems ir negrįžtamiesiems procesams.

Kiekybinis antrojo termodinamikos dėsnio formulavimas galimas tik grįžtamiesiems procesams, ir jis išeina iš žinomos Carnot'o teoremos (žiūr. „Fizikos Paskaitų", Šilimos, 156 puslap.). Matematiškai šita Carnot'o teorema atrodo taip: $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Čia Q_1 reiškia absorbuotą šilimą iš rezervuaro aukš-

[1]) Žiūrėk „Fizikos Paskaitų", „Šilimos", 165 puslap.

tesnės temperatūros T_1, atliekant Carnot'o grįžtamąjį ciklą. Q_2 reiškia atiduotą šilimą šilimos rezervuarui žemesnės temperatūros T_2. $Q_1 - Q_2$ yra tas šilimos kiekis, kuris Carnot'o cikle virsta darbu. Taigi $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ yra Carnot'o šilimos mašinos, dirbančios grįžtamai, naudingumo koeficientas arba efektas. Kitaip sakant, $Q_1 - Q_2 = A$, jeigu mes raide A pažymėsime maksimum darbą, kuris gaunamas tik tada, kada šilimos mašina dirba grįžtamai. Iš Carnot'o lygties $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ eina:

1. kad visą šilimą galima paversti darbu tiktai absoliutinio nulio temperatūroje, nes tada $\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1$;

2. kad grįžtamai dirbančios šilimos mašinos naudingumo efektas bus juo didesnis, juo didesnis skirtumas temperatūrų šilimos rezervuaro aukštesnės temperatūros T_1 (sakysime, garų katilo) ir šilimos rezervuaro žemesnės temperatūros T_2 (sakysime, kondensatoriaus);

3. kad visoms šilimos mašinoms, nepaisant jų konstrukcijos, yra tas pats naudingumo efektas, jeigu tik tos mašinos dirba grįžtamai tose pačiose temperatūros ribose.

Jeigu vieno šilimos rezervuaro temperatūra bus aplamai T, o kito T—dT, kitaip sakant, jeigu temperatūru skirtumas bus be galo mažas ir, jeigu iš aukštesnės temperatūros šilimos rezervuaro bus absorbuota šilima Q, o žemesnės temperatūros šilimos rezervuarui bus atiduota šilima Q — dQ, tai tokiomis sąlygomis mes turėsime: $\frac{dQ}{Q} = \frac{dT}{T}$. Bet dabar maksimum darbas bus dA=dQ. Vadinasi $dA = Q \cdot \frac{dT}{T}$. Šita diferencinė lygtis ir yra kiekybinis antrojo termodinamikos dėsnio išreiškimas grįžtamiesiems procesams (integruodami šitą ligtį, mes gausime: $A = Q \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Čia Q reiškia absorbuotą šilimą aukštesnėje temperatūroje. Tai ir yra Carnot'o teorema).

Kadangi mums daugiausia teks naudotis šita Carnot'o diferencinės lygties formos teorema, tai išvesime šitą lygtį, remdamies tobulų dujų savybėmis. Leisime išsiplėsti izotermiškai temperatūroje T vienai grammolekulei dujų tūrio v_1 ligi tūrio v_2.

Vykstant išsiplėtimui grįžtamai, mes gausime maksimum darbą: $A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$ (1). Pirmuoju termodinamikos dėsniu, šituo atveju $U = A - Q = O$. Vadinasi $A = Q = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$. Iš čia seka: $\frac{Q}{T} = R \ln \frac{v_2}{v_1}$ (2). Aišku, kad izoterminiam 1 grammolekulės tobūlų dujų suspaudimui temperatūra T nuo tūrio v_2 ligi tūrio v_1, atliekant šitą suspaudimą grįžtamai, reikės išeikvoti tokį pat minimum darbą $A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$.

Paimsime vėl tas pačias tobūlas dujas, bet žemesnės temperatūros, būtent T—dT, ir leisime toms dujoms izotermiškai ir grįžtamai išsiplėsti nuo tūrio v_1 ligi tūrio v_2, vadinasi, tose pačiose tūrio ribose. Dabar maksimum darbas bus:

$$A - dA = R\,(T - dT) \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3).$$

Atimdami dabar iš pirmosios lygties trečiąją lygtį, gausime: $dA = + RdT \ln \frac{v_2}{v_1}$ arba, turėdami galvoje antrąją lygtį:

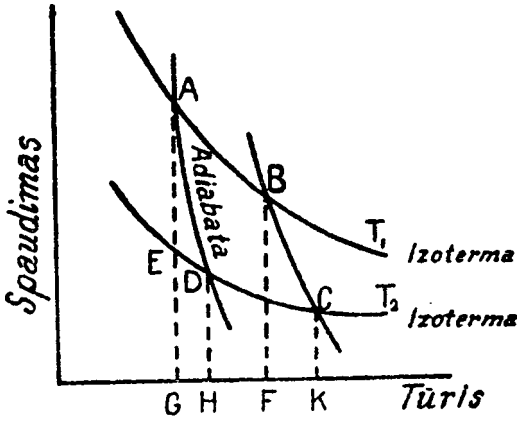
$$dA = Q \cdot \frac{dT}{T}.$$

Šitie santykiai, kaip jau pasakyta, galioja tik grįžtamiesiems procesams. Negrįžtamiesiems, arba tikriems, gamtos procesams, $dA < Q \cdot \frac{dT}{T}$.

Atliksime dabar grįžtamąjį truputį modifikuotos formos Carnot'o ciklą, aprašytą „Fizikos Paskaitose", Šilimoje", 150 iki 158 puslap., su tobulomis dujomis. Atliekant su tokiomis dujomis grįžtamąjį izoterminį ciklą, dT bus lygus nuliui ir sulig antruoju termodinamikos dėsniu $dA = Q \cdot \frac{dT}{T} = O$. Bet grįžtamasis Carnot'o ciklas vyksta, keičiantis temperatūrai, ir todel vaisiai bus kiti.

1. Visų pirma leisime tobuloms dujoms izotermiškai išsiplėsti nuo tūrio v ligi tūrio v+dv (vadinasi, be galo maža išsiplėsti). Kaip rodo 5 piešinio diagrama, gautas darbas čia bus lygus plotui ABFG. Šitas darbas bus gautas absorbuotos šilimos sąskaita. Sakysime, kad absorbuojant šilimą dQ, tūris

keičiasi per dv. Tad dalina išvėstina $\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_t$ rodo šilimą absorbuotą, padidėjus tūriui 1 cm³.; kada dujos plečiasi izotermiškai. Vadinasi, išsiplėtus dujoms izotermiškai per dv cm³., absorbuota šilima $Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_t \cdot dv$. Dydis $\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_t$ vadinasi slapta išsiplėtimo šilima, nes šita šilima nepasireiškia temperatūros pakilimu.



5 piešinys.

2. Toliau leisime dujoms išsiplėsti adijabatiškai taip pat be galo mažu tūriu dv, pereinant iš padėties B į padėtį C. Dujų temperatūra nukris be galo mažu dydžiu dT, nes čia dujos atliks darbą savo šilimos sąskaita. Atliktas darbas čia bus lygus plotui BCKF.

3. Paskui spausime dujas izotermiškai ir grįžtamai iš padėties C į padėtį D. Atliktas darbas čia bus plotas CDHK ir tas darbas čia turės ženklą —, nes tai bus aplinkumos darbas, arba išorės jėgos darbas, prieš dujų spaudimą.

4. Pagaliau spausime dujas adiabatiškai taip, kad jų temperatūra nuo T — dT pakiltų ligi T. Temperatūra čionai pakils, nes čia išorinės jėgos darbas pavirs šilima, kuri nebus suteikta aplinkumai. Tasai darbas bus čia plotas DAGH ir turės neigiamą ženklą.

Atlikus su dujomis šitas keturias operacijas, bus atliktas grįžtamasis ciklas, ir dujos iš padėties A per padėtis B, C ir D

grįš vėl į pirmykštę padėtį A. Tai yra žinomas Carnot'o ciklas. Šito ciklo vaisius bus gautasis darbas, lygus plotui ABCD, t. y. lygus dviejų išsiplėtimo darbų ir dviejų kompresijos darbų skirtumui. Figūra ABCD be galo mažai skiriasi nuo paralelogramo. Taigi galima manyti, kad AB = DC = GF = dv, nes dv yra be galo mažas tūrio padidėjimas, plečiantis dujoms izotermiškai ir grįžtamai, temperatūroje T iš padėties A į padėtį B. Taigi šito paralelogramo plotas bus AE. AB = AE. GF = =AE . dv=dA. Čia AE yra paralelogramo aukštis, o dA — gautas maksimum darbas.

Paralelogramo aukštis AE yra čia ne kas kita, kaip dujų spaudimo padidėjimas, pereinant nuo izotermos CDE į izotermą BA, kitaip, sakant, keliant dujų temperatūrą dT prie nuolatinio tūrio. Taigi $AE = \left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v dT$. Dalina išvestina $\left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v$ rodo dujų spaudimo padidėjimą, pakilus temperatūrai 1°, pasiliekant dujų tūriui nepakeistam. Pakilus gi temperatūrai dT°, dujų spaudimo padidėjimas prie nuolatinio tūrio $\left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v dT$. Tokiu būdu gautas maksimum darbas galima išreikšti tokia lygtimi: $dA = \left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v dT \,.\, dv$.

Antra vertus, antruoju termodinamikos dėsniu, tas pats darbas $dA = Q\frac{dT}{T}$, nes Q yra absorbuota iš aplinkumos šilima, plečiantis dujoms izotermiškai aukštesne temperatūra T. Bet šita absorbuota šilima Q arba slapta išsiplėtimo šilima, kaip jau parodyta anksčiau, yra lygi $\left(\frac{\vartheta Q}{\vartheta v}\right)_t dv$. Taigi gautas maksimum darbas galima išreikšti taip: $dA = \left(\frac{\vartheta Q}{\vartheta v}\right)_t dv \frac{dT}{T}$. Tokiu būdu mes gauname lygtį: $\left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v dT \,.\, dv = \left(\frac{\vartheta Q}{\vartheta v}\right)_t dv \frac{dT}{T}$ arba sutrauk iant: $\left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\vartheta Q}{\vartheta v}\right)_t$. Tai ir yra garsioji Clapeyrono lygtis, kuri nustato santykius spaudimo padidėjimo $\left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v$ prie nuolatinio tūrio, pakilus temperatūrai 1°, ir slaptos išsiplėtimo šilimos $\left(\frac{\vartheta Q}{\vartheta v}\right)_t$, padidėjus tūriui 1 cm³. Pažymėsime šitą slaptąją iš-

siplėtimo šilimą raidė l. Tad Clapeyrono lygtis galima parašyti taip: $\left(\frac{\vartheta Q}{\vartheta v}\right)_t = l = T\left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v$ arba $\left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v = \frac{l}{T}$.

Šitos formos Clapeyrono lygtis tinka visokioms sistemoms: dujiškoms, skystoms ir kietoms. Taikindami specijaliais atsitikimais galim jai suteikti šiek tiek modifikuotą, bet patogesnę formą. Duosime čia porą Clapeyrono lygties taikinimo pavyzdžių. Pirmiausia pažiūrėsime, kokia bus ta lygtis, taikoma garavimui. Kada viena temperatūros T grammolekulė virsta garais, tai skystimo tūris mažėja v_1, o garų tūris didėja v_2, t. y. tūrio padidėjimas tokiu atsitikimu lygus $v_2 - v_1$. Čia v_1 rodo tūrį 1 grammolekulės skystoje būklėje, o v_2 tos pačios grammolekulės tūrį garų būklėje. Pažymėsime slaptą garavimo šilimą temperatūra T vienos grammolekulės raide λ. Tad šita slapta šilima tūrio padidėjimui 1 cm.^{3} bus $\frac{\lambda}{v_2 - v_1} = l$. Tada Clapeyrono lygtis atrodo taip: $\left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} = \frac{\lambda}{Tv_2}$, ypač imant galvon, kad tos pačios masės garų tūris yra 1000 ir daugiau kartų didesnis kaip skystos būklės tūris. Be to, garams galima pritaikinti tobulų dujų dėsnius (bent apytikriai). Vadinasi, $pv_2 = RT$ ir $v_2 = \frac{RT}{p}$. Tada mes turėsime: $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}$. Kalbant apie garus, reikia turėti galvoje, kad sočių garų spaudimas visiškai nepareina nuo tūrio, o pareina tik nuo temperatūros. Tai rodo, kad sotiesiems garams $\left(\frac{\vartheta p}{\vartheta T}\right)_v = \frac{dp}{dT}$. Dažniau Clapeyrono lygtis, taikinama garavimo procesams, vartojama tokia forma:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} = \frac{d \ln p}{dT}.$$

Šita lygtis nustato slaptos garavimo šilimos ir sočių garų spaudimo pasikeitimo su temperatūra santykius. Šitos lygties reikšmei išaiškinti, išspręsime tokį uždavinį:

Kiek turi padidėti išorinis spaudimas, arba barometro aukštis, kad vandens virimo temperatūra pakiltų 1°?

Tegu barometro aukštis bus x cm. didesnis už normalinį, kada vanduo verda 101° temperatūroje. Vadinasi, $\frac{dp}{dT} = x$.

Išreikšdami šitą spaudimo padidėjimą dinomis, turėsime: x. 13, 6. 981 dinų. Tegu p=1 atmosferai=10^6 dinų apskritai. Tad $\frac{1}{p}\cdot\frac{dp}{dT}=\frac{x\cdot 13{,}6\cdot 981}{10^6}=\frac{\lambda}{RT^2}=\frac{536\cdot 18}{2\cdot(373)^2}$. Čia 18 rodo molekulinį svorį vandens (grammolekulė vandens), $536=\lambda=$ slapta vieno gramo vandens garavimo šilima; $R=2$ ir $T=100+273=373$. Taigi iš šitos lygties išteka:

$$x=\frac{536\cdot 18\cdot 10^6}{2(373)^2\cdot 13{,}6\cdot 981}=2{,}7\text{ cm.}$$

Tai rodo, kad padidėjus barometro parodymui 27 m/m., vandens virimo temperatūra pakils 1°.

Paimsime dar vieną pavyzdį.

Kokia temperatūra tirps ledas, jeigu išorinis spaudimas padidės viena atmosfera?

Spręsdami šitą uždavinį, pasinaudosime Clapeyrono lygtimi tokią forma: $\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T(v_2-v_1)}$. Čia $\lambda=80$ kalorijų reiškia slaptą ledo tirpimo šilimą, laikant 1 gramui ledo; $T=273^0$ yra absoliutinė ledo tirpimo temperatūra; $v_2=1$ cm.^{3}=1 gramo skysto vandens tūris ir $v_1=1{,}1$ cm.^{3}=1 gramo ledo tūris toje pačioje temperatūroje. Imdami visa tai galvon, turėsime: $\frac{dp}{dT}=\frac{80\cdot 4{,}2\cdot 10^7}{273\,(-0{,}1)}=-1{,}2.10^8$ dinų, arba $-\frac{dT}{dp}=\frac{1}{1{,}2.10^8}=0{,}83.10^{-8}$. Čia išeina ženklas —, nes lyginamasis ledo tūris didesnis už lyginamąjį vandens tūrį. Paskutinė lygtis sako, kad, padidėjus išoriniam spaudimui 1 dina, ledo tirpimo temperatūra nukris $0{,}83.10^{-8}$ gradusais. O jeigu išorinis spaudimas padidės 1 atmosfera = 10^6 dinų, tai ledo tirpimo temperatūra nukris $0{,}83.10^{-8}.10^6=0{,}0083^0$. Kitaip sakant, vienu tik spaudimu galima tirpinti ledą. Tuo ir naudojasi vaikai, spausdami sniegą ir dirbdami iš jo kamuolius. Tokio ypatumo dėka ledas reiškia žinomą regeliacijos fenomeną ir elgiasi visiškai kaip plastingas kūnas. To dėka žemėje yra ne tik skysto vandens upės, bet ir ledo upės — ledynai. Ledas taip pat teka. Taip pat elgiasi ir kiti kūnai, kurių tūris, pereinant iš skystos būklės į kietą būklę, didėja ir, kurių tirpimo temperatūrą galime žeminti spaudimu. Prie tokių kūnų priklauso, pavyzdžiui, meno spyžius. Tokie kūnai taip pat reiškia regeliacijos fenomeną. Atspėti iš anksto panašų medžiagos elgesį, galima buvo tiktai pasirėmus termodinamikos dėsniais, kaip čia parodyta.

V. D. Uto Studentų Farmaceutų Draugija • KNYGYNAS

Vienas iš pagrindinių chemijos klausimų yra cheminio giminingumo ir chemijos reakcijos šilimos santykis. Savo laiku danas Thomsenas, prancūzas Berthelot ir anglas lordas Kelvinas buvo tos nuomonės, kad visos savaime vykstančios chemijos reakcijos vyksta, atpalaiduojant šilimą ir kad šita atpalaiduota šilima yra tikras cheminio giminingumo, arba veikiančių cheminių jėgų, matas. Šita nuomonė chemijos žinoma kaipo maksimum darbo principas. Daugumas chemijos reakcijų nesuderinamas su šituo maksimum darbo principu, ir todel reikėjo pažiūrėti į cheminės sistemos laisvos energijos atmainą, kaipo į tikrą cheminio giminingumo matą. Mes jau anksčiau matėme, koki santykiai veikia tarp laisvos energijos atmainų ir išorinio darbo bet kurioje formoje. Didelis Amerikos fizikas Willardas Gibbsas dar 1859 metais ir žymiai vėliau didelis Vokietijos fizikas Hermanas Helmholtzas, remdamies pirmuoju ir antruoju termodinamikos dėsniais, nustatė santykius izoterminiams grįžtamiesiems procesams tarp visos sistemos energijos U, reakcijos šilimos Q ir darbo A.

Apibendrindami ir suprastindami Gibbso-Helmholtzo bet kurios sistemos ir bet kurių reakcijų išvedžiojimus, mes turėsime lygtį: $U = A - Q$ (pirmasai termodinamikos dėsnis), o grįžtamiesiems procesams turėsime lygtį: $dA = Q \cdot \frac{dT}{T}$ (antrasai termodinamikos dėsnis), arba $Q = T \left(\frac{dA}{dT}\right)_v$, modifikavus aukščiau duotą diferencinę darbo lygtį. Šitoje lygtyje $\left(\frac{dA}{dT}\right)_v$ reiškia darbo arba laisvos energijos temperatūrinį koeficientą, kada kintančios sistemos tūris nesikeičia. Sujungdami dabar pirmojo ir antrojo termodinamikos dėsnių lygtis, gausime: $A - U = T \left(\frac{dA}{dT}\right)_v$, arba, atmindami, kad $U = -Q_v$ (vidaus energijos mažėjimas lygus atpalaiduotai šilimai, kai yra nuolatinis tūris), mes galų gale turėsime tokią lygtį:

$$A + Q_v = T \left(\frac{dA}{dT}\right)_v.$$

Tai yra labai svarbi Gibbso-Helmholtzo lygtis, kurios didelę reikšmę fizikochemijai mes pamatysime tolimesniame kurse. Čia tik pabrėšime, kad Thomseno-Bertholot maksimum darbo principas veikia tik dviem atsitikimais:

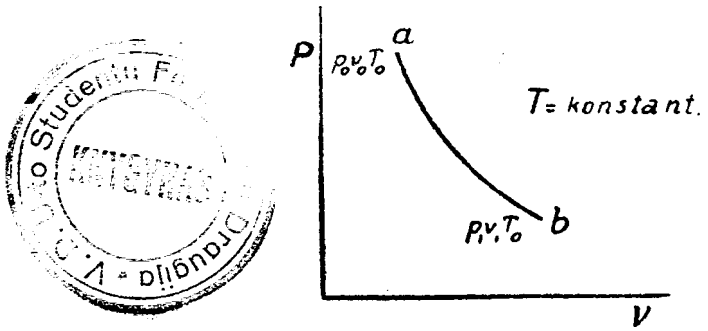
1. kada $T = O$, t. y. absoliutiniu temperatūros nuliu, ir

2. kada $\left(\frac{dA}{dT}\right)_v = O$, vadinasi, kada laisva energija, arba darbas nesikeičia su temperatūra. Tais dviem atvejais $A + Q_v = O$ ir $A = -Q$, vadinasi, atpalaiduota šilima yra lygi laisvos energijos atmainai, arba visa reakcijos šilima gali būti paversta darbu. Visais kitais atvejais laisvos energijos atmaina ir atpalaiduota šilima nėra identiški dydžiai. Kada $\frac{dA}{dT} > O$, kitaip sakant, kada laisva energija, kylant temperatūrai, auga, tai gaunamas darbas yra didesnis už atpalaiduotą šilimą. Čia darbu virsta ne tik reakcijos šilima, bet ir sutaupyta medžiagų šilima, arba, kada procesas vyksta izotermiškai, tai ir aplinkumos šilima, Tokių atsitikimų neperdaug. Daug daugiau atsitikimų, kada $\frac{dA}{dT} < O$, vadinasi, kada laisva energija, kylant temperatūrai, mažėja. Tada laisva reakcijos šilima yra didesnė už laisvos energijos atmainą, vadinasi, didesnė už gautą darbą. Todel Helmholtzas ir paskirsto visą, arba vidaus sistemos, energiją į dvi dali: į laisvą energiją ir nelaisvą, sutapusiąją energiją. Vykstant fizikochemiškoms atmainoms izotermiškai ir grįžtamai, išorinis bet kurios formos maksimum darbas yra lygus laisvos energijos atmainai. Kita energijos dalis pasilieka išsklaidyta šilimos pavidalu. Šita dalis ir vadinasi nelaisva sistemos energija ir, Gibbso-Helmholtzo lygtimi, šita dalis yra lygi $T\left(\frac{dA}{dT}\right)_v$. Dažnai šita prasme apibrėžta laisva energija vadinasi termodinaminiu nuolatinio tūrio potenciału. Mes vėliau pamatysime, kad Gibbso-Helmholtzo lygtis turi ypatingos reikšmės chemijos ir elektros energijos santykiams nagrinėti.

Antrasai termodinamikos dėsnis, apie kurį mes čia kalbame, dažnai vadinasi entropijos dėsniu. Entropijos sąvoka įvesta Clausiuso ir yra itin abstraktinė sąvoka. Norėdami susipažinti su šita sąvoka ir su pagrindinėmis entropijos funkcijos savybėmis, panagrinėsime dar pirmąjį termodinamikos dėsnį diferencinės lygties forma: $dU = dQ - dA$. Šitą lygtį mes gauname, laikydami dU vidaus, arba visos energijos, atmaina, o ženklu U žymėdami visos energijos didumą. Taip pat dQ ir dA reiškia be galo mažas šilimos atmainas ir be galo mažą darbo kiekį, tuomet kai Q ir A reiškia baigtus šilimos ir darbo

dydžius. Aukščiau duotą diferencinę lygtį galima parašyti ir tokia forma: $dQ = dU + dA$. Žodžiu, suteikiant bet kuriai sistemai be galo mažą šilimos kiekį dQ, be galo mažu dydžiu padidės šitos sistemos vidaus energija, ir bus atliktas labai mažas darbas.

Pažiūrėsime dabar, kokios rūšies yra diferencijalai dQ, dU ir dA. 6 piešinys atvaizduoja dalį tobulų dujų izotermos temperatūros T_0. Tobuloms dujoms tinka lygtis: $pv = RT$. Vadinasi, bet kuri padėtis ant šitos izotermos ab yra aiškiai apibrėžta šita lygtimi ta prasme, kad jeigu yra duotos dvi kintamosios, tai trečioji kintamoji yra aiškiai apibrėžta. Pavyzdžiui, dujų temperatūra yra aiškiai apibrėžta jų spaudimo ir



6 piešinys.

tūrio. Mes galime iš padėties a pereiti į padėtį b, keisdami dujų tūrį nuolatine temperatūra T_0, ir galime grįžti į padėtį a tuo pačiu keliu. Bet galima grįžti iš padėties b į padėtį a ir kitu keliu, sakysime, išilgai kokios nors kreivos linijos izotermos ab viršuje arba žemiau už tą izotermą. Bet, grįžus į pradžios padėtį a, dujų tūris bus toks, koks buvo iš pradžių, būtent v_0, dujų spaudimas bus p_0, ir todėl dujų temperatūra, kuri pareina tik nuo p_0 ir v_0, taip pat bus T_0, vadinasi, tokia, kokia buvo iš pradžių. Grįždami iš padėties b į a, mes galime eiti tokiu keliu, kuriame temperatūra čia kyla, čia puola. Bet, sugrįžus į padėtį a, temperatūra būtinai bus T_0. Vadinasi, $\int dT = 0$. Žodžiu, visų temperatūros atmainų suma bus lygi nuliui. Kitaip sakant, grįžtant iš padėties b į a, temperatūra padėtyje a nepareina nuo to kelio, kuriuo pasiekta padėtis a. Šia prasme diferencijalas dT vadinasi pilnasis diferencijalas. Tokios pat rūšies, kaip tempera-

tūrinis diferencijalas, yra ir dU, nes funkcija U yra esminė bet kurios fizikochemiškos sistemos savybė ir pareina tiktai nuo tos sistemos padėties. Taigi, jeigu fizikochemiška sistema atlieka ciklą grįžtamai ar negrįžtamai, tai funkcija U, grįžus į pirmykštę padėtį, bus tokio pat didumo, kokia buvo iš pradžios ir, vadinasi, visų vidaus energijos atmainų suma, atlikus ciklą, bus lygi nuliui, t. y. $\int dU = O$. Vadinasi, ir vidaus energijos didumas nepareina nuo to, kuriuo keliu pasiekta pradžios padėtis, arba nuo to, kaip atliktas ciklas. Taigi ir dU kaip ir dT yra pilnasis diferencijalas.

Visai kas kita diferencijalas dA. Sugrįžus prie 6 piešinio diagramos ir leidus dujoms izotermiškai išsiplėsti nuo tūrio v_0 ligi tūrio v_1, bus gautas tam tikras darbas A. Spaudžiant tas dujas izotermiškai nuo tūrio v_1 ligi tūrio v_0, aplinkuma, arba išorinė jėga, atliks tokį pat darbą A. Vadinasi, išėjus iš padėties a ir pasiekus padėtį b izotermiškai ir paskui ta pačia temperatūra grįžtant iš padėties b į a, atliktųjų darbų suma bus lygi nuliui. Taip ir turi būti antruoju termodinamikos dėsniu, kuris sako, kad, atlikus izoterminį ciklą, darbas A=O. Bet jeigu mes grįšime iš padėties b į padėtį a išilgai kitos izotermos, sakysime, žemesnės temperatūros T_1, tai, antruoju termodinamikos dėsniu, bus gautas darbas $A > O$, arba, grįžtant išilgai izotermos aukštesnės temperatūros T- aplinkumos,bus atliktas darbas arba gautas darbas $A < O$. Vadinasi, čionai visų atliktų darbų suma, atlikus ciklą, nebus ligi nuliui. Tai rodo, kad dA pareina nuo tų kelių, kuriais atliktas ciklas. Šita prasme diferencijalas dA vadinasi nepilnu diferencijalu. Kadangi mes turime lygtį $dQ = dU + dA$, o, atlikus ciklą bet kuriais keliais, $\int dU = O$, tai $dQ = dA$ ir $\int dQ = \int dA$. Vadinasi, jeigu diferencijalas dA nepilnas, tai ir diferencijalas dQ nepilnas. Žodžiu, kaip darbas, taip ir šilimos efektas pareina nuo to kelio, kuriuo pereita iš vienos padėties į antrą padėtį, ir todel, atlikus neizoterminį ciklą, kaip visų atliktųjų darbų suma, taip ir visų šilimos efektų suma ne visuomet bus nulis.

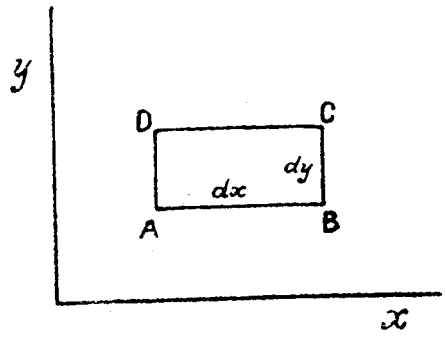
Kad dar geriau susipažintume su pilnų diferencijalų savybėmis, pasinaudosime diagrama, kurią atvaizduoja 7 piešinys. Tegul tam tikras dydis W bus funkcija x ir y: $W = f(x, y)$, tegul pradžios padėtyje A tos funkcijos didumas bus W_0 ir tegul dW

bus pilnas diferencijalas. Pereinant iš padėties A į padėtį B išilgai abscisės x (AB), funkcija W padidės dydžiu $\frac{\partial W}{\partial x} dx$, ir padėtyje B tos funkcijos didumas bus $\left(W_0 + \frac{\partial W}{\partial x} dx\right)$.

Pereinant iš padėties B į padėtį C išilgai ordinatės y (BC), mūsų funkcija padidės dydžiu: $\frac{\partial}{\partial y}\left(W_0 + \frac{\partial W}{\partial x} dx\right) dy$, t. y., pasiekus padėtį C, tos funkcijos didumas bus:

$$\left(W_0 + \frac{\partial W}{\partial x} dx\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(W_0 + \frac{\partial W}{\partial x} dx\right) dy \quad (1).$$

Bet išeidami iš pradžios padėties A, mes galime pasiekti



7 piešinys.

galutinę padėtį C, eidami ir kitu keliu, būtent iš pradžios išilgai ordinatės y (AD), o paskui išilgai abscisės x (DC). Einant keliu AD ir pasiekus padėtį D mūsų funkcijos didumas bus:

$$\left(W_0 + \frac{\partial W}{\partial y} dy\right)$$

ir einant toliau keliu DC ir pasiekus galutinę būklę C, funkcija W pasidarys tokio didumo:

$$\left(W_0 + \frac{\partial W}{\partial y} dy\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(W_0 + \frac{\partial W}{\partial y} dy\right) dx \quad (2).$$

Išeidami iš padėties A, mes galime atlikti ciklą, pasiekdami padėtį C išilgai AB ir BC ir grįždami iš padėties C į pradžios padėtį A išilgai CD ir DA. Sugrįžus į pradžios padėtį A, mūsų funkcijos didumas vėl bus W_0. Vadinasi, $\int dW = 0$. Kitaip sakant, funkcijos didumas, pasiektas vienu keliu padėtyje C,

turi būti lygus tos pačios funkcijos didumui, pasiekiant padėtį C kitu keliu. Taigi mes turime:

$$\left(W_0+\frac{\partial W}{\partial x}dx\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(W_0+\frac{\partial W}{\partial x}dx\right)dy=\left(W_0+\frac{\partial W}{\partial y}dy\right)+$$
$$+\frac{\partial}{\partial x}\left(W_0+\frac{\partial W}{\partial y}dy\right)dx$$
$$\text{arba } \frac{\partial W}{\partial x}dx+\frac{\partial^2 W}{\partial y\,\partial x}dx\,dy=\frac{\partial W}{\partial y}dy+\frac{\partial^2 W}{\partial x\,\partial y}dy\,dx,$$

nes W_0, funkcijos didumas pradžios padėtyje A yra pastovus dydis, ir todel šito dydžio diferencijalas yra lygus nuliui. Taigi mes gauname tokią lygtį: $\frac{\partial W}{\partial x}dx=\frac{\partial W}{\partial y}dy$

$$\text{arba } \frac{1}{dy}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)=\frac{1}{dx}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right) \text{ arba } \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right).$$

Šita antrojo laipsnio diferencinė lygtis aiškiai apibrėžia sąlygas, kurias turi patenkinti bet kuris pilnasis diferencijalas.

Parodysime dabar, kad diferencijalas dT šia lygtimi yra pilnas diferencijalas. Tobulųjų dujų lygtimi $T=\frac{pv}{R}$. Taigi W aukščiau duotoje diferencinėje lygtyje yra lygi T, $x=v$ ir $y=p$. Tad $\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)=\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial l}{\partial p}\right)$. Diferencijuodami lygtį $T=\frac{pv}{R}$, nekeisdami tūrio, vadinasi, diferencijuodami T atžvilgiu p, mes gausime: $\frac{\partial T}{\partial p}=\frac{v}{R}$. Taigi $\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)=\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{v}{R}\right)=\frac{1}{R}$.

Antra vertus, $\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)=\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{p}{R}\right)=\frac{1}{R}$, nes $\frac{\partial T}{\partial v}=\frac{p}{R}$, kai yra nuolatinis spaudimas. Vadinasi, $\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)=\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)$. O tai rodo, kad dT yra pilnasis diferencijalas.

Suteikiant bet kuriai fizikochemiškai sistemai labai mažą šilimos kiekį dQ, tuo pačiu laiku sistemos temperatūra kils ir jos tūris didės. Tą patį efektą mes galime pasiekti, suteikdami iš pradžių šilimą sistemai prie nuolatinio tūrio ir pakeldami tuo būdu jos temperatūrą dT ir paskui leisdami tai sistemai izotermiškai išsiplėsti tūriu dv, absorbuojant tai sistemai dar nedidelį kiekį šilimos iš aplinkumos. Tada pirmuoju termodinamikos dėsniu mes turėsime: $dQ=C_v dT+l dv$ (1). Čia C_v yra lyginamoji nuolatinio tūrio sistemos šilima, o l žinoma jau

mums slapta išsiplėtimo šilima, padidėjus sistemos tūriui 1 cm^3. Antra vertus, tam pačiam šilimos kiekiui dQ mes turime lygtį: $dQ = dU + dA$ (2). Bet $dA = pdv$. Taigi $dU = dQ - pdv$ arba $dU = C_v dT + (l - p)\, dv$ (3), jeigu paisysime (1) lygties. Šita lygtis galioja visokioms sistemoms, ir homogeninėms, ir heterogeninėms. Čia turime reikalo su tobūlomis dujomis ir todel ldv=pdv vadinasi, $dQ = C_v dT + pdv$, nes, kaip jau anksčiau parodyta, tobulųjų dujų vidaus išsiplėtimo darbas yra lygus nuliui, nes tarp tobūlųjų dujų molekulų nėra kohezijos jėgų. Taigi tobuloms dujoms mes turėsime: $dU = C_v dT$ (4), nes (žiūr. lygtį (3) tobuloms duoms $(l - p)\, dv = 0$. (4) lygtis taip pat duoda aiškų apibrėžimą tobulų dujų. Šita lygtis rodo, kad vidujinė tobulų dujų energija išimtinai pareina nuo temperatūros. Visa suteikta tobuloms dujoms šilima virsta jų kinetine energija, kuri yra lygi, laikant ją 1 gramui, $^3/_2 \frac{RT}{M}$ (čia M yra tobulų dujų grammolekulė). Lyginamoji tobulų dujų šilima nuolatiniam tūriui:

$$C_v = {}^3/_2 \frac{d}{dT}\left(\frac{RT}{M}\right) = {}^3/_2 \frac{R}{M}.$$

Tobūlųjų dujų lygčiai $dQ = C_v dT + pdv$ (1) galima suteikti ir kita forma, jeigu vieton lyginamosios šilimos nuolatiniam tūriui C^v pasinaudotu lyginamąją šilima nuolatiniam spaudimui C_p. Diferencijuodami tobūlųjų dujų lygtį pv=RT, mes gausime: $pdv + vdp = RdT$ (2).

Šitoms tobūlosioms dujoms temperatūra T tinka lygtis: pv= RT, o temperatūra T + 1 — lygtis $pv_1 = R(T + 1)$. Atimdami iš antrosios lygties pirmąją, gausime: $p(v_1 - v) = R = C_p - C_v$ arba, turėdami darbo su be galo mažu tūrio padidėjimu dv, $pdv = C_p - C_v$. (2) lygtimi $pdv = RdT - vdp = (C_p - C_v)\, dT - vdp$. (3). Pakeisdami šituo reiškiniu dydį pdv (1) lygtyje, mes gausime:

$$dQ = C_v dT + (C_p - C_v)\, dT - vdp = C_p dT - vdp \text{ (4).}$$

Grįždami prie pirmojo termodinamikos dėsnio tobulų dujų lygties

$$dQ = C_v dT + pdv = C_v dT + RT\frac{dv}{v} = C_v dT + RTdlnv,$$

ir integruodami šitą diferencinę lygtį, mes turėsime tokią lygtį

baigtoms nurodytų čia funkcijų atmainoms:

$$\int_1^2 dQ = \int_{T_0}^{T} C_v\,dT + \int_{v_0}^{v} RT\,d\ln v.$$

Vilniaus Studentų Farmacetų Draugijos KNYGYNAS

Tai bus šilimos atmainos lygtis, pereinant tobulomis dujomis iš vienos pradžios padėties į bet kurią antrą padėtį. Tegul dujų temperatūra pradžios padėty bus T_0, o tūris v_0, o antroje padėtyje T_1 ir v_1. Iš šitos lygties aiškiai matyti, kad dQ nėra pilnasis diferencijalas ir kad, vadinasi, grįžus iš antros padėties vėl į pirmykštę padėtį, $\int dQ$ nebus nulis. Šitoje lygtyje $\int C_v\,dT$, grįžus iš antros padėties į pirmąją padėtį, bus nulis, nes dT, kaip jau mes matėme, yra pilnasis diferencijalas. Bet antras integralas RTd ln v yra tuo pačiu laiku temperatūros ir tūrio funkcija. Taigi, atlikus ciklą su tobulomis dujomis ir pasiekus pirmykštę padėtį, tasai integralas ne visuomet bus nulis, bet tiktai tam tikromis sąlygomis, būtent tik tuomet, kada ciklas bus atliktas izotermiškai, vadinasi, kada T const, arba jeigu mes lygtyje $\int_1^2 dQ = \int_{T_0}^{T_1} C_v\,dT + \int_{v_0}^{v_1} RT\,d\ln v$ visus narius padalysime iš T, tai gausime $\int \frac{dQ}{T} = \int C_v \frac{dT}{T} + \int R\,d\ln v$. Dydis $\frac{dQ}{T}$ bus dabar pilnasis diferencijalas, nes $\int \frac{dQ}{T}$ yra lygus dviejų pilnųjų diferencijalų dT ir dlnv integralų sumai, nes, atlikus ciklą ir T ir v, bus tokio pat didumo, kaip buvo iš pradžios. Taigi, atlikus ciklą,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Šita funkcija $\frac{dQ}{T}$, Clausiuso pasiūlymu, vadinasi sistemos entropijos atmaina ir žymima ženklu dS, t. y. $\frac{dQ}{T} = dS$ ir $\int \frac{dQ}{T} = S$. Šituo ženklu žymima sistemos entropija. Taigi pervesdami tobūląsias dujas iš vienos pradžios padėties, kurią pažymėsime ženklu O, į antrą galutinę padėtį, kurią pažymėsime ženklu 1, mes turėsime tokią integruotą lygtį:

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} = \int_0^1 dS = \int_{T_0}^{T} C_v \frac{dT}{T} + R \int_{v_0}^{v} d\ln v = C_v \ln \frac{T_1}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}.$$

Jeigu dabar iš šitos antros padėties grąžinti dujas į pradžios padėtį, tai $T = T_0$ ir $v = v_0$ ir todel $\int \frac{dQ}{T} = \int dS = 0$. Vadinasi, Clausiuso įvesta funkcija S, pavadinta sistemos entropija, yra tokios pat rūšies funkcija, kaip ir visa, arba vidaus sistemos energija U ta prasme, kad ji yra esminė sistemos savybė ir aiškiai yra apibrėžta sistemos padėtimi. Vadinasi, aplamai gali būti išreikšta tam tikra lygtimi, sudaryta iš parametrų, apibūdinančių sistemos padėtį, kaip, temperatūra, spaudimas, koncentracija, elektriškas sistemos potencijalas ir pan. Todel, atlikus sistemai grįžtamąjį ciklą ir grįžus į pradžios padėtį, funkcijos S dydis bus tas pats, koks buvo iš pradžios, nes funkcijos S didumas, kaip ir funkcijos U didumas, nepareina nuo to kelio, kuriuo sistema pervedama iš vienos padėties į kitą padėtį. Tai rodo, kad dS, kaip ir dU, yra pilnas diferencijalas.

Integruodami diferencinę entropijos lygtį aplamai, nenurodydami integravimo ribų, gauname tokią bendrą lygtį tobulų dujų entropijai:

$$\int \frac{dQ}{T} = \int dS = S = C_v \ln T + R \ln v + S_0.$$

Čia S_0 yra integracijos konstanta, t. y. entropija 1 cm.^{3} tobulų dujų absoliutine temperatūra 1°, nes, aplamai, entropija yra tam tikras šilimos kiekis, padalytas iš temperatūros. Nustatyti arba apskaityti šitos entropijos S negalima, ir todel net ir tobūlosioms dujoms negalima apskaityti entropijos S aukščiau duota lygtimi, o galima apskaityti tiktai šitos entropijos S atmainas, pereinant iš vienos padėties į kitą. Lygiai tas pats galioja ir funkcijai U, nes, kaip jau mes matėme, negalima nustatyti arba apskaityti visos arba vidaus sistemos energijos, o galima operuoti tik vidaus energijos atmainomis arba skirtumais, pereinant iš vienos padėties į kitą padėtį. Kaip funkcija U, taip ir funkcija S yra adityvus dydis. Tai rodo, kad sistemos entropija yra visuomet lygi atskirų sistemos dalių entropijų sumai. Vadinasi, $S = S_1 + S_2 + S_3 + \ldots$ lygiai kaip $U = U_1 + U_2 + U_3 + \ldots$

Kalbant apie tai, kaip galima išreikšti entropija tam tikra lygtimi, šitas išreiškimas reikia suprasti potenciškai. Tikrenybėje dažnai tai visiškai negalima, ir tada, kada tai galima, susidaro itin komplikuotos lygtys, išėmus tobūlųjų dujų atsitikimą. Mums čia ir teks naudotis tik tobūlųjų dujų entropijos lygtim

Norėdami parodyti, koks yra šitos entropijos funkcijos S ir antrojo termodinamikos dėsnio santykis, pasinaudosime vėl 5 piešinio diagrama, kuri atvaizduoja žinomą Carnoto ciklą. Iš padėties A į padėtį B pereiname, leisdami dujoms išsiplėsti grįžtamai ta pačia temperatūra T_1 nuo tūrio v_1 ligi didesnio tūrio v_2. Taigi čia tobūlosios dujos absorbuoja iš aplinkumos šilimą Q_1. Vadinasi, dujų entropijos atmaina (dujų entropijos prieauglis) bus čionai $\frac{Q_1}{T_1}$.

Toliau dujos pereina iš padėties B. į padėtį C adiabatiškai (išsiplečia adiabatiškai, sakysime, nuo tūrio v_2 ligi tūrio v_3) ir jų temperatūra krinta nuo T_2 ligi T_1. Bet absorbuota iš aplinkumos šilima čia yra nulis ir, vadinasi, entropijos atmaina taip pat yra lygi nuliui. Kreivoji AB vadinasi izoterma ir ji charakterizuojasi tam tikra entropijos atmaina, pereinant ant tos kreivosios iš vienos padėties į kitą. Kreivoji BC vadinasi adiabata ir ji charakterizuojas tuo, kad entropijos atmaina, pereinant joj iš vienos padėties į kitą, visuomet yra lygi nuliui.

Toliau pakeisime dujų padėtį C padėtimi D, spausdami jas ta pačia temperatūra T_2 grįžtamai nuo tūrio v_3 ligi tūrio v_4. Čia dujos atiduos aplinkumai šilimą Q_2. Vadinasi, dujų entropija sumažės dydžiu $\frac{Q_2}{T_2}$ ir entropijos atmaina čia bus $-\frac{Q_2}{T_2}$

Pagaliau perleisime dujas iš padėties D į pradžios padėtį A, spausdami jas adiabatiškai nuo tūrio v_4 ligi tūrio v_1. Čia dujų temperatūra pakils nuo T_2 ligi T_1. Bet dujos neatiduos jokios šilimos aplinkumai. Taigi čia dujų entropijos atmaina bus lygi nuliui.

Atlikę šitą ciklą ir grįžę į pirmykštę padėtį A, turėsime tokią entropijos atmainą: $\int dS = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = O$. Iš čia teka $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ ($\frac{Q}{T}$ visuomet reiškia baigtą entropijos atmainą). Taigi atliekant Carnot ciklą, entropijos atmaina, plečiantis dujoms, yra lygi entropijos atmainai, spaudžiant dujas, ir kadangi tos entropijos atmainos turi čia priešingus ženklus, tai Carnot ciklui, vadinasi grįžtamajam ciklui, galioja dėsnis $dS = O$. Žodžiu sakant, bet kurio grįžtamajo ciklo entropijos atmaina yra lygi nuliui.

Įsivaizduokime dabar šilimos laidininką, sakysime, metalo stiebą, kurio dviejose vietose mes turime skirtingas tempera-

tūras T_1 ir T_2 taip, kad $T_1 > T_2$ —, vadinasi, šilima slenka iš vietos temperatūros T_1 į vietą temperatūros T_2. Tegul per tam tikrą laiką iš vienos vietos pereis į kitą vietą Q kalorijų šilimos, tad vienoje vietoje entropijos atmaina bus $-\frac{Q}{T_1}$, o antroje vietoje $+\frac{Q}{T_2}$, ir visa entropijos atmaina, perėjus šilimai Q iš vienos vietos į kitą vietą, bus čia $-\frac{Q}{T_1}+\frac{Q}{T_2}=Q\left(-\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}\right)$ Šitas dydis bus teigiamas, nes $T_1>T_2$ ir $\frac{1}{T_1}<\frac{1}{T_2}$. Vadinasi, šitas procesas yra susijęs su entropijos padidėjimu.

Taip pat dujų išsiplėtimas į vakuumą ir, vadinasi, dujų difuzija ir bet kuri difuzija yra susijusi su entropijos padidėjimu, kaip matyti iš entropijos lygties dujoms: $S = C_v \ln T + R \ln v + S_0$. Plečiantis dujoms į vakuumą izotermiškai, dujų tūris didėja ir todel, remiantis lygtimi, entropija didėja.

Paimti čia du pavyzdžiai liečia negrįžtamuosius procesus. Išvada, gauta šitiems dviem negrįžtamiesiems procesam, galioja ir visiems kitiems negrįžtamiesiems procesams. Vadinasi, visi negrįžtamieji, t. y. visi gamtos arba spontaniniai procesai pasižymi entropijos didėjimu. Taigi negrįžtamiesiems cikliniams procesams galioja lygtis: $dS > 0$. Žodžiu, tai rodo, kad pasaulio entropija nuolat auga ir siekia tam tikro maksimumo, jeigu tiktai tasai pasaulis sudaro uždarytą sistemą. Tai ir yra formulavimas bendriausios formos antrojo termodinamikos dėsnio. Tasai formulavimas priklauso Clausiusui. Konkrečiai kalbant, tai rodo, kad jeigu pasaulis sudaro uždarytą sistemą, tai visi spontaniniai procesai jame eina tokia kryptimi, kuri veda prie pusiausviros.

Paisant ne tik gamtos procesų, bet ir termodinaminių procesų (abstraktinių), antrasai termodinamikos dėsnis išreiškiamas tokia formule $dS \geqslant 0$. Nepaisant tos formulės didelio bendrumo ir mažo aiškumo, ji būna labai dažnai naudinga, ypač nagrinėjant įvairių fizikochemiškų sistemų pusiausviros sąlygas.

Buvo daroma pastangų konkretizuoti šiaip ar taip entropijos sąvoką, daryti ją kiek aiškesnę. Paimsime tokį pavyzdį. Tegul kambary mes tuo ar kitu būdu fiksuosime keletą musių, bet taip, kad tos musės lengvai galėtų išsivaduoti iš tų ryšių,

kuriais jos fiksuotos. Kolei musės fiksuotos, mes turėsime sutvarkytą, tam tikru būdu koordinuotą kūnų sistemą. Bet kaip tik musės pasileis, iš sutvarkytos sistemos pasidarys chaosas. Kiekvienu momentu lakstančios musės sudarys naują konfiguraciją, ir kada musių nedaug, tai jokiu būdu negalima numatyti arba apskaityti tam tikru momentu musių sudarytos konfiguracijos. Bet kada musių labai daug, tai galima pritaikinti tikimybių teorijos metodus, kad apskaitytume už vis labiau netvarkingos musių konfiguracijos galimumą, kad apskaitytume didžiausio chaoso padėties tikimybę. Tokią musių analogiją duoda dujų molekulės. Savaime dujų molekulės siekia didžiausio chaoso padėtį ir, pasiekusios šitą padėtį, dujos bus pusiausviroje. Didelis vokiečių fizikas Boltzmann'as pritaikino tikimybių teorijos dėsnius (statistikos dėsnius) dujinių sistemų pusiausviros sąlygoms apibūdinti, ir gavo dujinės sistemos entropijai tokią lygtį: $S=K \ln W+C$. Čia W reiškia tam tikros padėties tikimybę, o C — integracijos konstantą. Taigi išeitų, kad entropija yra ne kas kita, kaip tos ar kitos padėties fizikochemiškos sistemos tikimybę ir tos sistemos netvarkos matas, ir maksimum entropijos reikštų pusiausvyros padėties tikimybę. Kalbant apie dujas, ta pusiausvyros padėtis charakterizuojasi chaotiškumo maksimumu. Taigi, apibendrinant šitą išvadą kitoms sistemoms, galima tvirtinti, kad spontaniniai procesai pasaulyje veda iš tvarkos į netvarką, veda į chaosą, ir entropija yra prieitojo chaotiškumo matas. Pasaulis tarytum užsuktas laikrodis: tampra nuolat atsileidžia, ir viskas turi pasibaigti stagnacija. Tai yra labai liūdna išvada, jeigu nėra tokių jėgų, kurios sugeba iš chaoso padaryti tvarką, atsisukusią tamprą vėl užsukti. Bet tai jau bus nebe fizika, o metafizika, ir todel gal už vis bus gudriau pasilikus prie abstraktinės entropijos formulės, visiškai nesigilinant į tai, kas iš esmės yra entropija.

Užbaigsime šitą paragrafą, pabrėždami dar kai kuriuos entropijos santykius, kurie mums bus naudingi, remiantis pagrindine tobūlųjų dujų lygtimi: $dQ = dU + pdv$. Atmindami, kad $\frac{dQ}{T} = dS$ arba $dQ = TdS$, turėsime tokią lygtį: $TdS = dU + pdv$ (1).

Diferencijuodami šitą paskutinę lygtį T atžvilgiu (vadinasi palikdami v nepakeistą) mes gausime: $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$. Šita

lygtis nustato entropijos ir visos energijos atmainų santykius kiek tai pareina nuo temperatūros. O diferencijuodami (1) lygtį v atžvilgiu (vadinasi, palikdami T nepakeistą), gausime tokią lygtį: $T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p$ arba $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T - p$. Šita lygtis nustato visos energijos ir entropijos atmainų santytykius priklausomybėje nuo sistemos tūrio atmainų.

Galop, kombinuodami pirmąjį ir antrąjį termodinamikos dėsnius, galime prieiti bendrą formulą slaptai šilimai, ar tai bus slapta išsiplėtimo šilima, ar slapta garavimo šilima, ar slapta cheminio skilimo (disociacijos) šilima. Bet kuriai sistemai, homogeninei ar heterogeninei, pirmuoju termodinamikos desniu, kaip jau mes matėme, tinka lygtis: $dQ = C_v dT + ldv$ kada sistemos tūris ir temperatūra keičiasi grįžtamai ar negrįžtamai. Čia l yra slapta šilima aukščiau duota prasme.

Iš šitos lygties teka tokia lygtis:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{ldv}{T} = dS, \text{ nes } \frac{dQ}{T} = dS.$$

Bet jeigu sistemoje atmainos vyksta grįžtamai, tai, antruoju termodinamikos dėsniu, $\frac{dQ}{T} = dS$ yra pilnasis diferencijalas ir kaipo toks, patenkina anksčiau duotą pilnojo diferencijalo definiciją, t. y. $\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)$ Imdami galvon aukščiau duotą lygtį entropijos atmainai dS, gaunam:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{1}{T}\frac{\partial l}{\partial T} - \frac{1}{T^2} \text{ arba } \frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T} (1).$$

Antra vertus, bet kuriai dujinei, skystai arba kietai sistemai, kurios tūris ir temperatūra keičiasi grįžtamai ar negrįžtamai pagal pirmąjį termodinamikos dėsnį tinka, kaip jau matėme, ir tokia lygtis: $dU = C_v dT + (l - p)\, dv$. Bet dU yra pilnas diferencijalas ir todel, atlikdami dalinę diferencijaciją, gaunam: $\frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T}$ (2).

Kombinuodami lygits (1) ir (2), gausime: $1 = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ (3). Tai ir yra Clapeyrono lygtis, jau išvesta anksčiau grįžtamuoju Carnot ciklu.

§3. Osmotinis tirpalų spaudimas ir jo santykiai su kitomis tirpalų savybėmis. Termodinaminė silpnųjų(praskiestųjų)tirpalų teorija (vadinama Van't Hoffo teorija). Termodinaminis įrodymas, kad silpnų tirpalų osmotiniam spaudimui tinka tobulų dujų dėsniai. Osmotinio spaudimo silpnų tirpalų ir tų tirpalų garų spaudimo, jų virimo temperatūros ir jų užšalimo temperatūros santykiai (kitaip sakant, termodinaminis Raoult'o dėsnio įrodymas). Įvairūs metodai molekuliniam svoriui nustatyti, kurie remiasi osmotiniu silpnų tirpalų spaudimu. Elektrolytinės disociacijos laipsnis ir osmotinis spaudimas. Slapta tirpimo, arba garavimo, šilima ir osmotinis spaudimas. Osmotinio spaudimo mechanizmas. Osmotinis stiprių tirpalų spaudimas.

Dar XVIII amžiaus pabaigoje abatas Nollet šit ką pastebėjo. Jis pripylė stiklinę vyno, kietai hermetiškai aprišo stiklinės atdarą galą pūsle ir apvertęs stiklinę idėjo ją į vandenį. Abatas Nollet pastebėjo, kad vanduo ėmė smarkiai veržtis pro pūslę į stiklinę. Pūslė smarkiai išsigaubė ir pagaliau sprogo.

XIX amžiaus pradžioje eilę panašių eksperimentų atliko Parrot'as Paryžiuje ir konstatavo, kad bet koki du skystimai, kurie maišosi vienas su kitu, stengiasi susimaišyti ir tada, kada jie atskirti vienas nuo kito diafragma arba membrana. Vėliau į panašius fenomenus buvo atkreipta dėmesio augaluose ir gyvuliuose, ir šitie fenomenai buvo pavadinti osmozės fenomenais (endosmozė, kada vanduo ar kitas kuris skystimas per membraną skverbiasi į vidų, į narvelį, ir egzosmozė, kada skystimas skverbiasi per membraną iš narvelio).

Tuomet jau buvo ištirti difuzijos procesai dujose spaudimo įtakoje, arba, tiksliau kalbant, jėgos įtakoje, kuri yra lygi dujų spaudimų skirtumui dvejose vietose, apskaitytam ploto 1 cm.^{2} Dujos savaime veržiasi iš didesnio spaudimo vietų į mažesnio spaudimo vietas (arba iš didesnio tankumo vietų į mažesnio

tankumo vietas), ir toksai dujų judėjimas vyksta tol, kol susidaro visiškai homogeninis dujų mišinys.

Panašią difuziją mes turime tirpaluose, kada tų tirpalų stiprumas arba koncentracija yra nevienoda įvairiuose sluoksniuose. Įmestas į vandenį cukraus gabalas tirpsta, ir apie cukrų susidaro cukraus tirpalo sluoksnis. Tasai sluoksnis yra sotus cukraus tirpalas. Cukraus dalelės savaime prieš svorio jėgą skverbiasi į visus gretimus vandens sluoksnius, ir šitas procesas tęsiasi tol, kalei cukraus tirpalo stiprumas, arba koncentracija, pasidarys vienoda visame skystime. Jeigu bus paimta daugiau cukraus, nekaip gali ištirpti paimtam vandens kieky, tai difuzijos procesas pasibaigs tik tada, kada susidarys homogeninis sotus cukraus tirpalas. Taigi visais tokiais atvejais mes turime cukraus dalelių judėjimą viena prasme, būtent iš didesnės koncentracijos vietų į mažesnės koncentracijos vietas ir tuo pačiu laiku vandens difuziją priešinga kryptimi būtent iš silpnesnės koncentracijos vietų į stipresnes. Šitas procesas vyksta ir tada, kada cukraus tirpalas ir vanduo atskirti pūsle arba kita kokia augalo arba gyvulio kilmės membrana, lygiai, kaip ir dujos, skverbiasi iš vieno indo į kitą indą per akytą sieną. Taigi analogiškai su dujomis jėga, kurios įtakoje vyksta panaši difuzija tirpaluose, tapo pavadinta osmotiniu spaudimu, apskaitant šitą jėgą 1 cm.^{2} ploto.

Kadangi endosmozės ir egzosmozės fenomenai turi itin didelės reikšmės biologijos procesuose, tai suprantama, kad pirmutiniai susidomėjo šituo osmotiniu spaudimu botanikai ir fizijologai ir stengėsi šitą osmotinį spaudimą išmatuoti. Bet šitos pastangos pasisekė tik tada, kada vokiečių botanikas Moritzas Traube sugebėjo pagaminti dirbtiną membraną arba diafragmą, vadinamą puslaidę diafragmą. Yra įvairių būdų tokioms puslaidėms diafragmoms gaminti, bet už vis dažniau imamas silpnai apdeginto kaolino(akytos medžiagos)cilinderis, į šitą cilinderį įpilama $CuSO_4$ tirpalo, ir jis įstatomas į didesnę stiklinę $K_4 Fe(CN)_6$ tirpalo. Vario sulfatas skverbiasi dabar pro diafragmą iš molio cilinderio į stiklinę, o $K_4Fe(CN)_6$ skverbiasi iš stiklinės pro diafragmą į cilinderį. Abidvi šitos medžiagos susitinka kaolino cilinderio akytėse ir ten vyksta tokia reakcija:

$$2\,Cu\,SO_4 + K_4\,Fe\,(CN)_6 = Cu_2\,Fe\,(CN)_6 + K_2\,SO_4.$$

Cilinderio akytėse susidaro koloidinė medžiaga (gelis), vario

ferrocianatas, ir akutės, užkimštos tokia medžiaga, nebepraleidžia cukraus arba druskos dalelių, o praleidžia tik vandens daleles. Palaikius kokią dieną molio cilinderį aprašytose sąlygose ir paskui dar keletą valandų tyram vandeny (vanduo turi būti ir cilindery ir aplink jį), atnaujindami vandenį laikas nuo laiko, gausime tinkamą puslaidę diafragmą, arba membraną.

Pirmą kartą tokia diafragma buvo pagaminta Traubės 1867 metais, o 1877 metais Leipzigo botanikas Pfeffer'is padarė visą eilę osmotinio spaudimo matavimų su įvairių koncentracijų cukraus tirpalais. Aišku, kad neturint puslaidės diafragmos, negalima išmatuoti osmotinio spaudimo, nes pro augalų membraną arba gyvulių membraną difuzijos procesas vyksta ir viena ir antra kryptimi, tuomet, kai pro puslaidę diafragmą tasai difuzijos procesas vyksta tik viena linkme. Vienas iš būdų osmotiniam spaudimui matuoti yra toks: nedidelis kaolino cilinderis, preparuotas anksčiau aprašytu būdu, pripildomas bandomojo tirpalo, sakysime, cukraus tirpalo ir hermetiškai uždaromas kaučuko kamščiu arba paprastu gerai parafinuotu kamščiu. Pro kamštį į skystimą įleidžiamas užlenkto stiklo vamzdžio galas, o kitas to vamzdžio galas sujungtas su uždarytu manometru. Paruoštas tokiu būdu kaolino cilinderis įstatomas į didesnę vandens stiklinę. Vanduo skverbiasi į cilinderio tirpalą ir kyla stiklo vamzdyje aukštyn, spausdamas manometro gyvsidabrį ir manometro vamzdyje ora. Taigi gyvsidabris kils aukštyn antroje manometro šakoje tol, kol osmotinis spaudimas, kuris varo vandenį į cilinderį, bus balansuotas hidrostatinio gyvsidarbrio spaudimo ir manometre suspausto oro spaudimo.

Aprašytuoju būdu atlikti Pfeffer'io matavimai parodė, kad osmotinis cukraus tirpalo spaudimas yra tiesiogiai proporcingas cukraus koncentracijai, arba, kitaip sakant, atvirkščiai proporcingas tūriui, kuriame ištirpintas tam tikras cukraus kiekis. Be to, šitie matavimai parodė, kad osmotinis spaudimas, kylant arba puolant temperatūrai, keičiasi taip pat, kaip dujų spaudimas, t. y. kad, pakilus temperatūrai 1° arba nupuolus jai 1°, osmotinis spaudimas didėja arba mažėja $\frac{1}{273}$ pirmykščio spaudimo, kaip tai galioja dujoms. Tuo būdu Pfeffer'io bandymai konstatavo, kad bent silpnų cukraus tirpalų, sakysime

ligi 5%, osmotiniam spaudimui galioja Boyle-Mariotto ir Gay-Lussaco dėsniai, t. y. tobulų dujų dėsniai.

Jeigu vandeny ar kitam kuriam skystime ištirpinta nelaki medžiaga, cukrus ar druska, tai vandens arba kito skystimo sočių garų spaudimas darosi mažesnis. Tokiais atvejais kalbama apie garų spaudimo depresiją. Paryžiaus fizikas Raoult 1885—1887 metais padarė visą eilę bandymų, kuriais konstatavo, kad garų spaudimo depresija yra tiesiogiai proporcinga koncentracijai. Tai rodo, kad tarp osmotinio spaudimo ir garų spaudimo depresijos veikia tiesioginio proporcingumo santykiai. Bet garų spaudimo depresija reiškia, iš vienos pusės, virimo temperatūros pakilimą, o iš antros pusės, užšalimo temperatūros, arba ledo susidarymo temperatūros, puolimą, arba depresiją. Jeigu sočių garų tirpalo spaudimas yra žemesnis kaip tyro tirpintuvo, tai aišku, kad reikės pakelti temperatūra aukščiau, už tyro tirpintuvo virimo temperatūrą, kad sočių garų spaudimas pasidarytų lygus su išoriniu spaudimu.

Tyras vanduo užšąla prie temperatūros 0^0, t. y. vandens užšalimo arba ledo tirpimo temperatūra. Šitoj temperatūroje kietas ledas ir skystas vanduo yra pusiausviroje, kitaip sakant, sočių garų spaudimai ledo ir vandens šitoj temperatūroj yra lygūs. Bet jeigu mes turėsime tirpalą, tai garų spaudimas bus žemesnis, ir todel reikės tirpalą ataušinti smarkiau kaip ligi 0^0, kad to tirpalo garų spaudimas pasidarytų lygus ledo garų spaudimui. Vadinasi, pusiausvira tarp ledo ir tirpalo bus galima tik žemesnėj temperatūroj kaip 0^0, ir todel mes čia kalbame apie ledo tirpimo temperatūros depresiją.

Tas pats Rauolt'as bandymais įrodė, kad virimo temperatūros pakilimas tirpaluose ir ledo tirpimo temperatūros depresija yra tiesiogiai proporcingi su koncentracija, kitaip sakant, yra tiesiogiai proporcingi osmotiniam spaudimui. Koncentraciją mes išreiškiame grammolekulėmis vienam litrui. Iš Raoult'o bandymų išteka, kad tos pačios koncentracijos įvairių medžiagų tirpalai reiškia tą patį osmotinį spaudimą, t. y. pasižymi ta pačia garų spaudimo depresija, ta pačia virimo temperatūra ir ta pačia ledo tirpimo depresija. Tai yra Raoult'o apibendrinimai, ir jie dar nuo Raoult'o laikų buvo padėti pagrindan Beckmano metodo, medžiagų, ištirpintų vandeny, ar kitam kuriam tirpintuve, molekuliniam svoriui nustatyti.

1885—1887 metais olandų fizikas ir chemikas Van't Hoffas, vienas iš fizinės chemijos kūrėjų, pasirėmęs visų pirma Pfeffer'io bandymais ir imdamas dėmesin Raoult'o darbus, paskelbė, kad medžiaga silpnuose tirpaluose yra tokioje pat padėtyje, kaip dujų medžiaga. Konkrėčiai kalbant, tai rodo, kad jeigu, sakysime, vienam litre tirpalo yra $^1/_{10}$ dalis grammolekulės kokios nors medžiagos, tai osmotinis tos medžiagos spaudimas yra toks pat, koks dujų spaudimas, kada prie tos pačios temperatūros 1 litre mes turime $\frac{1}{10}$ dalį grammolekulės bet kokių dujų. 0° temperatūroj tasai spaudimas yra 2,24 atmosferų. Vienu žodžiu, Van't Hoffas tvirtina, kad silpniems tirpalams tinka tobulų dujų dėsniai ir tame skaičiuje Avogadro dėsnis, kuris sako, kad prie tos pačios temperatūros, ir prie to paties spaudimo lygiuose įvairių dujų tūriuose yra tas pats molekulių skaičius. Vadinasi, konstatavę, kad įvairūs tos pačios temperatūros tirpalai, paimti tuose pačiuose tūriuose, reiškia tą patį osmotinį spaudimą, mes tuo pačiu konstatuosime, kad ištirpintų molekulių skaičius tuose įvairiuose tirpaluose yra tas pats.

Bet svarbiausias dalykas yra tas, kad Van't Hoffas termodinamiškai įrodė ir šitą savo postulatą ir Raoult'o dėsnius.

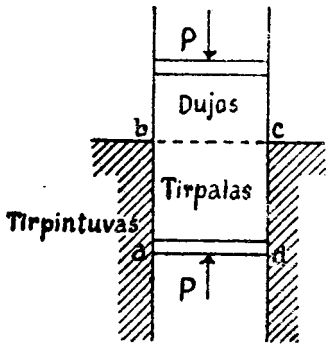
Termodinaminis įrodymas, kad tirpalų osmotiniam spaudimui galioja dujų dėsniai, remiasi empiriniu Henry dėsniu, kuris sako, kad koncentracija dujų, ištirpintų vandeny arba kitam kuriam skystime, yra proporcinga tų dujų parcialiniam spaudimui, jeigu dujų molekulė, tirpdama vandeny, nesikeičia, kitaip sakant, jeigu tirpstant vandeny neturi vietos nei molekulių disociacija, nei molekulų asociacija. Laikydami šitą dėsnį tvirtai nustatytu dalyku, galime įrodyti, kad osmotiniam spaudimui galioja dujų dėsniai tokiu būdu.

Įsivaizduokime (žiūr. 8 pieš.) cilinderį su 2 stūmekliais apačioje ir viršuje ir tame cilinderyje, pusiausviroje, dujas ir jų tirpalą, sakysime vandeny, pagal minėtą Henry dėsnį. Dujos, atskirtos nuo skystimo puslaide diafragma bc, kuri praleidžia tik dujų molekules ir nepraleidžia vandens molekulių. Cilinderis įstatytas į vandenį (aplamai, į tirpintuvą) ir cilinderio šonai vandeny taip pat sudaryti iš medžiagos, kuri yra puslaidė diafragma ta prasme, kad praleidžia vandens molekules ir nepraleidžia dujų molekulių. Stūmeklį iš viršaus veikia išorinis spaudimas p, kuris pusiausviroje yra lygus dujų spaudimui.

Apatinį stūmeklį spaudžia osmotinis spaudimas P ta prasme, kad pro puslaidžius cilinderio šonus skverbiasi į tirpalą vanduo ir tuo būdu spaudžia apatinį stūmeklį.

Turėdami tokį aparatą, padarysime tokį izoterminį grįžtamąjį ciklą:

1. pavarysime apatinį ir viršutinį stūmeklį tą pačia prasme, pasakysime, aukštyn, kad pro puslaidę diafragmą bc išeitų į dujų sritį 1 grammolekulė dujų, arba v cm.³ dujų (tai rodo, kad v yra 1 grammolekulės dujų tūris). Tad atliktas prieš atmosferą dujų darbas bus pv. Tuo pačiu laiku, kylant aukštyn apatiniam stūmekliui ad, pro puslaidžius cilinderio šonus bus išvaryta V cm.³ vandens, t. y. tiek vandens, kiek reikalinga, kad ištirptų v cm.³ dujų duotąja temperatūra T. Vadinasi, osmotinio spaudimo darbas bus čia PV. Osmotinis spaudimas veikia ta



8 piešinys.

prasme, kad varo vandenį pro puslaidę diafragmą į tirpalą, o čia vanduo bus išvarytas iš tirpalo, vadinasi, prieš osmotinio spaudimo veikimą. Taigi čia osmotinio spaudimo darbas reiks paimti su ženklu —, t. y. osmotinio spaudimo darbas bus — PV, o visas aprašytos čia manipuliacijos darbas bus pv — PV.

2. Dabar pertvarų be trynimo pagalba atskirsime dujų tūrį v ir leisime toms dujoms išsiplėsti temperatūroj T grįžtamai nuo tūrio v ligi tūrio v_∞, taip kad tų dujų spaudimas pasidarytų be galo mažas, gan greit nulis. Atliekant šitą operaciją, dujos atliks darbą prieš atmosferą $\int_v^{v_\infty} pdv = RT\ln\frac{v_\infty}{v}$.

3. Išsiplėtusias tuo būdu dujas perkelsime į indą su vandeniu ir uždarysime tą indą stūmekliu. Vandens inde mes paimsime V cm.^{3}, o visa kita indo dalis bus užimta be galo praretintų dujų. Spausdami dujas temperatūroj T grįžtamai, mes suvarysime jas į vandenį ir padarysime tokiu būdu tam tikrą darbą dujų atžvilgiu. Tasai darbas bus čia $-\int_{v=0}^{v_\infty} p_1 dv_1$, nes mes suvarysime dujas nuo tūrio v_∞ ligi tūrio $v=0$. Bet spaudžiant dujas izotermiškai ir grįžtamai ir suvarant jas į vandenį, kiekvienu spaudimo momentu nebegalima bus pasakyti, kad $p_1 v_1 = RT$, nes, iš tikrųjų, kiekvienu spaudimo momentu dalis dujų bus perėjusi į vandenį (ištirpusi) ir todel $p_1 < \frac{RT}{v_1}$. Taigi, norėdami įvertinti aukščiau duotąjį integralą, turime nustatyti, kokia tūrio funkcija yra čia spaudimas. Kada ištirpinta vandeny grammolekulė dujų, tad, kaip jau priimta, dujų parcialinis spaudimas yra p. Todel, jeigu dujų spaudimas yra p_1, tai pagal Henry dėsnį, vandeny bus ištirpinta $\frac{p_1}{p}$ dalis grammolekulės dujų. Vadinasi, neištirpintų dujų pasiliks $\left(1-\frac{p_1}{p}\right)$ grammolekulių. Taigi tiktai šitai neištiprintai grammolekulės daliai mes galime taikinti dujų dėsnius, t. y. mes galime parašyti:

$\left(1-\frac{p_1}{p}\right) RT = p_1 v_1$ arba $RT - vp_1 = p_1 v_1 \left(\text{nes } RT\frac{p_1}{p} = vp_1\right)$ arba

$p_1 = \frac{RT}{v+v_1}$. Tokiu būdu $-\int_{v=0}^{v_\infty} p_1 dv_1 = -RT\int_{v=0}^{v_\infty} \frac{dv_1}{v+v_1} = -RT\ln\frac{v_\infty+v}{v}$

arba kadangi v yra labai mažas sulyginus su v_∞, tai lygus

$$-RT\ln\frac{v_\infty}{v}.$$

4. Bet dabar mes turėsime dujų tirpalą vandeny, būtent: v cm^3. dujų V cm^3. vandens. Todel mes dabar galime šitą tirpalą pridėti prie tirpalo cilindery be jokio darbo efekto, nes abiejų tirpalų koncentracijos bus vienodos ir, vadinasi, osmotiniai spaudimai bus vienodi. Tokiu būdu mes grįšime į pradžios padėtį.

Kadangi atliktas ciklas yra izoterminis, tai visų atliktųjų

darbų suma pagal antrąjį termodinamikos dėsnį bus lygi nuliui $\left(A = Q\frac{dT}{T}\right.$; jeigu $dT = O$, tai ir $\left.A = O\right)$. Vadinasi, $pv - PV +$ $+RT \ln \frac{v_\infty}{v} - RT \ln \frac{v_\infty}{v} = O$, arba $pv = PV$, arba $p = P$, jeigu $v = V$. O tai ir rodo, kad, jeigu dujų grammolekule yra ištirpinta tokiam pat tūryje vandens, koki ji užima dujų būklėje, tai osmotinis tos grammolekulės spaudimas yra lygus jos spaudimui dujų būklėje. Tai ir yra Van't Hoffo postulato įrodymas. O jau iš šito postulato išteka Avogadro hipotezės tinkamumas silpniems tirpalams ir kitos konsekvencijos.

Iš visos eilės darbų, kurie statė sau tikslą patikrinti dujų dėsnių taikinimą silpniems tirpalams, pažymėsime čia 1907 — 1912 metų amerikiečių Morsė's ir Frazerio (Kalifornijos Universiteto) darbus. Šitie darbai pasižymi didžiausia precizija. Nugalėję visokias sunkenybes, ypač susijusias su tinkamų puslaidžių membranų pagaminimu, Morsė ir Frazeris tiesiai matavo osmotinius spaudimus cukraus ir dekstrozės prie 0, 10, 15 ir 20°, ir jų matavimų vaisius yra toks:

1. Osmotinio spaudimo ir dujų spaudimo prie 20° santykis yra lygus 1,069, o prie 25° — 1,064 (o tas santykis turėtų būti pagal Van't Hoffo postulatą visais atvejais vienetas);

2. Osmotinis aukščiau nurodytų tirpalų 0,1 N tarp 30° C ir 60° C ir 0,2 N tarp 50° ir 60° C spaudimas tiksliai seka Gay-Lussac'ko dėsnį, t. y. temperatūrinis osmotinio spaudimo koeficientas yra toks pat, koks ir dujų temperatūrinis koeficientas, būtent $\frac{1}{273}$;

3. Osmotinio spaudimo ir dujų spaudimo santykis aukštesnėmis temperatūromis artinasi prie vieneto ir darosi lygus vienetui šiais atsitikimais:

ligi 0,2 N tirpalo prie 50° C.
„ 0,4 N „ „ 60° C.
„ 0,7 N „ „ 70° C.
„ 1 N „ „ 80° C.

Vadinasi, ligi nurodytų koncentracijų ir nurodytų temperatūrų tirpalams visai tinka Boyle-Mariotto dėsnis.

Taigi galima tvirtinti, kad Morse ir jo bendradarbio darbai pakankamai įrodė, kad silpnų tirpalų osmotinis spaudimas seka

dujų dėsnius. Bet stipresniuose tirpaluose mes susiduriame su prasilenkimais, panašiais į tuos, kurie reiškiasi ir dujų srityje, kada mes turime darbo su smarkiai suspaustomis dujomis arba arti nuo tų dujų kritinės temperatūros.

Kadangi termodinaminis Van't Hoffo postulato įrodymas remiasi empiriniu Henry dėsniu, tai duosime čia dar porą lentelių, iš kurių matyti, kad Henry dėsnis tinka dujų tirpalams labai plačiose ribose. Šitos dvi lentelės paimtos iš Sackuro ir Sterno darbų apie anglio rūkšties tirpingumą įvairiuose skystimuose žemomis temperatūromis. Tokios temperatūros paimtos tam, kad išvengtume didelių spaudimų, prie kurių smarkiai komplikuojasi aparatūra.

Lentelėje k' reiškia Bunseno tirpingumą arba Bunseno absorbcijos koeficijentą. Tai yra dujų kub. cm. skaičius, kurį absorbuoja 1 gramas skystimo prie temperatūros 0° ir eksperimento spaudimo. Ženklu k pažymėtas Ostwaldo absorbcijos koeficijentas, t. y. dujų koncentracijos santykis. skystimo ir dujų stovyje. Žinant tirpalo lyginamąjį svorį, nesunku iš Bunseno absorbocijos koeficijento apskaityti Ostwaldo absorbcijos koeficijentas ir atvirkščiai.

Daviniai liečią CO_2 prie — 78° C.

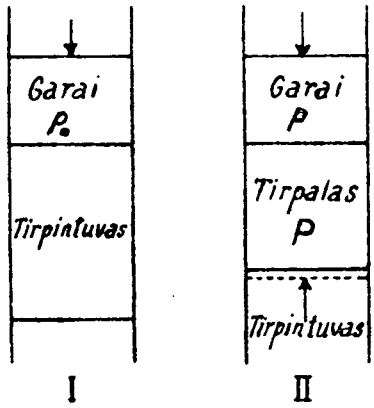
Tirpintuvas	CH_3OH		CH_3COCH_3	
Spaudimas P m/m	k'	k	k'	k
50	194,0	120,5	311	196,6
100	195	119,6	322	198,1
200	202,9	120,1	344,5	201,0
400	221,5	122,2	400	208,8
700	260	126,8		

Daviniai del CO_2 prie — 59° C.

Tirpintuvas	C_2H_5OH		CH_3COCH_3		CH_3COOCH_3	
Spaudimas P m/m	k'	k	k'	k	k'	k
100	40,85	27,3	97,8	67,2	94,3	75,8
200	41	27,2	101,2	68	98,45	77,1
400	42,35	27,65	106,6	69,2	103,6	77,6
700	44,15	28,1	118,8	72,8	112,9	79

Iš tų duomenų matyti, kad Ostwaldo absorbcijos koeficientas k (Ostwaldo padalinimo koeficijentas) sulyginti mažai kei-

čiasi spaudžiant, tuomet kai Bunseno koeficientas k' keičiasi labai smarkiai. Be to, iš tų davinių teka, kad, sakysime,—78° temperatūra prie 50 m/m. spaudimo 1 litras metylalkoholio absorbuoja 0,495 grammolekulių CO_2, prie spaudimo 400 m/m. absorbuoja 4,02 grammolekulių ir prie 700 m/m. spaudimo 7 grammolekules CO_2. Vadinasi, tirpaluose Henry dėsnis ir dujų dėsniai tinka tokioms didelėms koncentracijoms, prie kurių dujų būklėje dujos, sakysime, CO_2 jau labai smarkiai apsilenkia su dujų dėsniais. Tai yra labai įdomus Sackuro ir Sterno darbų rezultatas.



9 piešinys.

Remiantis Van't Hoffo postulatu nesunku termodinaminiu metodu nustatyti osmotinio spaudimo ir tirpintuvo garų spaudimo depresijos santykius. Tegu I cilindery temperatūra T bus koks nors tirpintuvas, sakysime, vanduo (žiūr. 9 piеš.). Ant vandens bus sotūs garai. Cilinderis uždarytas stūmekliu. Tegul ta pačia temperatūra T II cilinderio vandeny bus labai silpnas sakysime, cukraus tirpalas. Viršuje to tirpalo bus vandens garai, uždaryti stūmekliu, o iš apačios tirpalas bus atskirtas nuo vandens tirpintuvo puslaide diafragma, kaip rodo 9 piešinys. Tegu sočių vandens garų spaudimas I cilindery p_0 ir vandens garų spaudimas II cilindery p, taip kad $p_0 > p$. Be to, pažymėsime dar tirpalo osmotinį spaudimą raide P. Mes imame čia labai silpną tirpalą, kad be jokių abejonių galėtume taikinti osmotiniam spaudimui dujų dėsnius.

Padarysime dabar tokį izoterminį grįžtamąjį procesą:

1. išgarinsime iš I-jo cilinderio dx grammolekulių vandens, atskirsime susidariusius tokiu būdu garus tam tikromis pertvaromis, leisime tiems garams išsiplėsti nuo spaudimo p_0 ligi p ir, pagaliau, sukondensuosime tuos garus II cilindery. Tuo būdu mes atliksime jau žinomą mums trijų laipsnių grįžtamąjį destiliacijos procesą ir gausime maksimum darbą $-dx\int_{p_0}^{p} vdp =$ $= dx\int_{p}^{p_0} vdp$ arba $dxRT \ln \frac{p_0}{p}$, nes garams mes galime taikinti dujų dėsnius.

2. Išimsime dabar dx grammolekulių vandens arba dv cm³. vandens iš II cilinderio tirpalo. Tai padaryt galime, varydami aukštyn puslaidę diafragmą. Pro šitą diafragmą prasiskverbia tik vandens molekulės ir todel, pavarę šitą diafragmą kiek reikiant aukštyn, išvarysime iš tirpalo dv cm.³ vandens, atlikdami prieš osmotinį spaudimą darbą P . dv. Kitaip sakant, osmotinio spaudimo darbas čia bus — Pdv.

3. Atskirsime dabar nuo tyro II cilinderio vandens dv cm³. vandens. Toksai atskyrimas nekaštuoja darbo. Kadangi I cilinderio vanduo turi tą pačią temperatūrą T, kaip ir II cilinderio, tai mes galime dabar išimtus iš II cilinderio dv cm³. vandens, pridėti be jokio šilimos ir mechaniško efekto prie I cilinderio vandens. Tokiu būdu mes užbaigsime ciklą ir grįšime į pirmykštę padėtį.

Varant šitą ciklą visų atliktųjų darbų suma bus: $dxRT \ln \frac{p_0}{p} -$ Pdv. Bet kadangi ciklas izoterminis, tai šita suma turi būti lygi nuliui. Vadinasi, $dxRT \ln \frac{p_0}{p} - Pdv = O$, iš kur seka:

$$\frac{dx}{dv} RT \ln \frac{p_0}{p} = P.$$

Tegu molekulinis tirpintuvo (vandens) svoris bus M_0. Padauginsime šituo dydžiu abi lygties puses. Gausime: $M_0 \frac{dx}{dv} RT \ln \frac{p_0}{p} = PM_0$. Bet $\frac{dx}{dv}$ reiškia vandens grammolekulių skaičių 1 cm³., o tasai skaičius, padaugintas iš vandens molekulinio svorio, duoda vandens masę 1 cm³., t. y. vandens tan-

kumą, kurį pažymėsime raide ϱ. Tad mūsų lygtis atrodys tokia: $\varrho RT \ln \frac{p_0}{p} = PM_0$ arba $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{PM_0}{\varrho RT}$. Bet silpniems tirpalams veikia lygtis $P = cRT$. Čia c pažymi tirpalo koncentraciją. Taigi $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{cRT \cdot M_0}{\varrho RT} = \frac{M_0}{\varrho} \cdot c$.

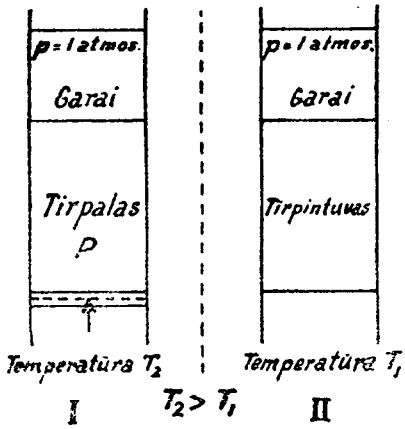
$\text{Ln} \frac{p_0}{p}$ vadinasi relatyvi garų spaudimo depresija. Taigi išteka, kad šita relatyvi garų spaudimo depresija yra proporcinga tirpalo koncentracijai, nes M_0 ir ϱ yra dvi konstantos, o kadangi skystiems tirpalams tinka tiesioginis koncentracijos ir osmotinio spaudimo proporcingumas, tai gaunam, kad osmotinis spaudimas yra tiesiai proporcingas relatyvinei garų spaudimo depresijai. Tai ir yra Raoult'o dėsnis, nustatytas eksperimentais dar prieš paskelbiant Van't Hoffui savo teoriją.

$\text{Ln} \frac{p_0}{p} = \ln \left(1 + \frac{p_0 - p}{p}\right)$. Silpno tirpalo vandens garų spaudimas labai mažai skiriasi nuo tyraus vandens garų spaudimo p_0. Vadinasi, $\frac{p_0 - p}{p}$ yra labai maža trupmena. Bet tokiu atveju $\ln \left(1 + \frac{p_0 - p}{p}\right) = \frac{p_0 - p}{p}$ arba $= \frac{p_0 - p}{p_0}$. Tokiu būdu mes gausime lygtį: $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{M_0}{\varrho} \cdot c$. Šita forma Raoult'as ir nustatė savo dėsnį. Mes dabar matom, kad, priėmus Van't Hoffo teoriją, galima termodinaminės dedukcijos keliu nustatyti šitą Raoult'o dėsnį. Pakeitę koncentraciją osmotiniu spaudimu, mes turėsime tokią lygtį: $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{PM_0}{\varrho RT}$.

Lygiai toksai pat santykis galioja tirpingumo sumažėjimui vieno skystimo antrame, jeigu pirmame skystime ištirpinta dar kokia nors medžiaga, sakysime, cukrus. Pavyzdžiui, eteris truputį tirpsta vandeny. Pažymėsime eterio tirpingumą vandeny ženklu s_0. Jeigu dabar etery ištirpinti šiek tiek cukraus, tai dalis eterio iš vandens išeis ir, vadinasi, eterio tirpingumas vandeny sumažės. Tegul šituo atveju eterio tirpingumas vandeny bus s. Tarp garų spaudimo ir tirpingumo šituo atveju reiškiasi didžiausia analogija. Vadinasi, mes galime parašyti lygtį: $\ln \frac{s_0}{s} = \frac{PM_0}{\varrho RT}$ arba $\frac{s_0 - s}{s_0} = \frac{PM_0}{\varrho RT}$. Šituo atveju vanduo vei-

kia eterio atžvilgiu kaip vakumas. Kaip vakume bus daugiau garų, kada eteris tyras ir, vadinasi, eterio garų spaudimas bus didesnis, ir mažiau eterio garų, kada etery ištirpinta kokia nors medžiaga, taip ir vandeny bus daugiau eterio, kada eteris tyras ir mažiau, kada etery ištirpinta kokia nors medžiaga.

Nustatysime dar tirpalo osmotinio spaudimo ir jo virimo temperatūros santykius termodinaminės dedukcijos keliu, remdamies Van't Hoffo postulatu. 10 piešinys atvaizduoja du ci-



10 piešinys.

linderius. Viename tų cilinderių (I) mes turime silpną tirpalą prie to tirpalo virimo temperatūros T_2. Vadinasi, čionai tirpalo garų spaudimas yra lygus 1 atmosferai ($p = 1$). Tirpalas atskirtas nuo vandens prie temperatūros T_2 puslaide diafragma. Pažymėsime tirpalo osmotinį spaudimą prie temperatūros T_2 ženklu P. Antrame cilinderyje II mes turime tyrą tirpintuvą, sakysime vandenį vandens virimo temperatūra T_1. Taigi ir čia garų spaudimas yra lygus 1 atmosferai ($p = 1$).

Tirpalo virimo temperatūra T_2 yra aukštesnė, nekaip tyro vandens virimo temperatūra T_1, ir todel $T_2 - T_1 = \Delta T$ bus teigiamas dydis.

Su šitą sistema atliksime šį Carnot'o ciklą (t. y. ne izoterminį ciklą):

1. leisime išgaruoti dx gramų vandens iš pirmo cilinderio temperatūra T_2. Garavimas absorbuos čia slaptąją Ldx kalorijų garavimo šilimą ir atliks darbą prieš atmosferą+pdv;

2. atskirsime dx gramų garų ir ataušinsime juos ligi temperatūros T_1. Garai atiduos čia $kdx\Delta T$ kalorijų šilimos aplinkumai. Vadinasi, šilimos efektas čia bus: — $kdx\Delta T$;

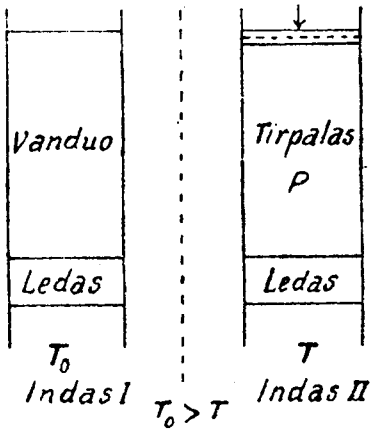
3. ataušinę tuo būdu dx gramų garų, sukondensuosime juos antram cilindery temperatūra T_1. Tokiu būdu garai atiduos slaptą garavimo šilimą L'dx ir atmosfera atliks darbą pdv. Taigi čia mechaniškas efektas bus —pdv, o šilimos efektas bus — L'dx (tarp slaptos garavimo šilimos L temperatūra T_2 ir L' temperatūra T_1 yra skirtumas, ir todel šitie dydžiai pažymėti čia įvairiais ženklais);

4. atskirsime dabar iš I cilinderio dx gramų vandens ir pašildysime tą vandenį ligi temperatūros T_2. Tuo būdu iš aplinkumos bus absorbuotas šilimos kiekis $k'dx\Delta T$. Taigi čia šilimos efektas bus + $k'dx\Delta T$ (k ir k' pažymi lyginamąsias vandens garų ir skysto vandens šilimas. Tai yra skirtingi dydžiai ir todel pažymėti įvairiais ženklais). Tegul šitie dx gramų vandens užima dv cm^3.;

5. su puslaidės diafragmos pagalba pridėsime dabar dv cm^3. vandens į I cilinderio tirpalą. Pridedant tokiu būdu vandenį, osmotinis spaudimas atliks darbą P.dv, nes čia vanduo bus pridedamas ta prasme, kaip jį varo osmotinis spaudimas (osmotinis spaudimas visuomet varo vandenį į tirpalą). Tokiu būdu mes grįšime į pradžios padėtį ir ciklas bus užbaigtas.

Visų čia pažymėtų operacijų išdava bus tokia: darbas, atliktas prieš atmosferą, garuojant, bus kompensuotas atmosferos darbu, kondensuojant garus. Taigi šitų darbų suma bus lygi nuliui. Atliekant 2 operaciją šilimos efektas bus —$kdx\Delta T$, o atliekant 4 operaciją tas šilimos efektas bus + $k'dx\Delta T$. Kadangi šitie abudu dydžiai yra be galo maži dydžiai ir dar antrojo laipsnio, tai jų algebrinė suma taip pat bus be galo mažas dydis, ir mes praktiškai galime laikyti jų algebrinę sumą lygią nuliui. Taigi galų gale pasiliks toks rezultatas: aukštesne temperatūra T_2 bus absorbuota šilima Ldx, žemesne temperatūra T_1 bus atiduota šilima L'dx ir bus atliktas osmotinis darbas Pdv. Kadangi mūsų atliktas ciklas grįžtamasis, bet ne izoterminis, tai absorbuotai aukštesne temperatūra šilimai ir atliktam maksi-

mum darbui veikia Carnot'o nustatyti santykiai, būtent: $Pdv = Ldx \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2} = Ldx \frac{\Delta T}{T_2}$ arba $P = \frac{dx}{dv} L \frac{\Delta T}{T_2}$. Bet $\frac{dx}{dv} = \varrho =$ vandens tankumas. Taigi $P = \varrho L \frac{\Delta T}{T_2}$ arba $\Delta T = \frac{PT_2}{\varrho L}$. Šita lygtis nustato tirpalo osmotinio spaudimo P ir to tirpalo virimo temperatūros pakilimo santykius (kitaip sakant, skirtumo tirpalo virimo temperatūros ir tyro vandens virimo temperatūros). Kadangi $P = cRT_2$ (c yra tirpalo koncentracija), tai $\Delta T = \frac{cRT_2 \cdot T_2}{\varrho L} = \frac{cRT_2^2}{\varrho L}$. Tai yra žinoma Van't Hoffo lygtis, kuri įgalina iš anksto apskaityti virimo temperatūros pakilimą,



11 piešinys.

žinant tirpalo koncentraciją c, tirpintuvo virimo temperatūrą T (labai mažai skirsis nuo silpno tirpalo virimo temperatūros T_2), ir tirpintuvo slaptą garavimo šilimą L.

Norėdami nustatyti tirpalo osmotinio spaudimo ir ledo tirpimo temperatūros depresijos santykius, paimsime du cilinderius, kaip atvaizduota 11 piešiny. I cilindery turime pusiausviroje vandens ir ledo normaline ledo tirpimo temperatūra T_0. II cilindery turime pusiausviroje tirpalo ir ledo temperatūra T, žemesne už T_0. Su šita sistema atliksime tokį Carnot'o grįžtamąjį ciklą:

1. išimsime iš I cilinderio dx gramų ledo ir sutirpinsime šitą ledą. Atliekant šitą operaciją, bus absorbuota Ldx kalorijų ši-

limos ir bus atliktas mechaninis darbas — pdv. L pažymi slaptą ledo tirpimo šilimą. Atliktas mechaninis darbas imamas su ženklu —, nes, tirpstant ledui, tūris mažėja ir, vadinasi, aplinkuma atlieka darbą sistemos atžvilgiu. Patsai atskyrimas dx gramų ledo nuo visos ledo masės termodinamiškai nereikalingas darbo;

2. gautus dx gramų vandens atvėsinsime nuo temperatūros T_0 ligi temperatūros T. Taigi čia šilima bus atiduota aplinkumai, ir šilimos efektas bus — $kdx\Delta T$. Čia k pažymi lyginamąją vandens šilimą, o $\Delta T = T_0 - T$;

3. prie II cilinderio tirpalo su puslaidės diafragmos pagalba pridėsime dx gramų vandens temperatūra T. Kadangi osmotinis spaudimas varo vandenį į tirpalą, tai šituo atveju atliktas sistemos darbas bus Pdv. Čia P yra osmotinis tirpalo spaudimas, o dv tūris kub. cm., kurį užima dx gramų vandens temperatūra T;

4. dabar II cilindery leisime pereiti dx gramų vandens iš skystos būklės į kietą. Šita operacija atpalaiduos L'dx kalorijų. Be to, sistema atliks mechanišką darbą pdv, nes, pereinant vandeniui iš skystos būklės į kietą būklę, tūris didėja. Ledo slapta tirpimo šilima čia pažymėta ženklu L', nes ji šiek tiek pareina nuo temperatūros ir todel šiek tiek skirsis nuo L. Kadangi tirpalas ir ledas čia yra pusiausvyroje temperatūra T, tai be galo mažo vandens kiekio dx gramų perėjimas iš tirpalo į ledą pusiausvyros nepanaikins;

5. gautus tokiu būdu dx gramų ledo pašildysime nuo temperatūros T ligi temperatūros T_0. Šilimos efektas čia bus $+ k'dx\Delta T$ kalorijų (absorbuota šilima); k' yra lyginamoji ledo šilima;

6. pagaliau pridėsime dx gramų ledo temperatūros T_0 prie ledo pusiausvyroje su tyru vandeniu I cilindery. Termodinamiškai šita operacija nereikalinga jokio darbo. Bet dabar mes būsime toje padėtyje, iš kurios išėjome, ir ciklas bus užbaigtas.

Mechaniški pirmos ir ketvirtos operacijų efektai, čia bus lygūs ir priešingų ženklų. Taigi jų algebrinė suma bus nulis. Lygiai ir šilimos efektai antros ir penktos operacijų, būtent $-kdx\Delta T$ ir $+k'dx\Delta T$, be galo maža skirsis vienas nuo antro, nes abudu tie dydžiai yra be galo maži antrojo laipsnio dydžiai ir todel jų algebrinę sumą galima laikyti lygią nuliui. Taigi

kaipo padarinys atlikto čia grįžtamojo ciklo bus absorbuota šilima Ldx prie aukštesnės temperatūros T_0 ir atliktas maksimum darbas Pdv (osmotinis darbas). Šitie du dydžiai pagal Carnot'o teoremą (arba pagal antrąjį termodinamikos dėsnį) susiję taip:

$$Pdv = Ldx \cdot \frac{T_0 - T}{T_0} = Ldx \frac{\Delta T}{T_0}.$$

Iš čia teka: $P = \frac{dx}{dv} L \frac{\Delta T}{T_0} = \varrho L \frac{\Delta T}{T_0}$, nes $\frac{dx}{dv}$ yra 1 cm³. vandens masė, t. y. vandens tankumas arba aplamai tirpintuvo tankumas. Iš duotos lygties išplaukia: $\Delta T = \frac{PT_0}{\varrho L} = \frac{cRT_0^2}{\varrho L}$, nes $P = cRT_0$. Mes čia gauname tokį pat santykį ledo tirpimo temperatūros depresijai, kaip anksčiau išvestas santykis virimo temperatūros pakilimui. Žinodami ledo absoliutinę tirpimo temperatūrą ir slaptą tirpimo šilimą, galime apskaityti tirpimo temperatūros depresiją ΔT.

Aukščiau duotomis termodinaminėmis išvadomis remiasi įvairūs metodai medžiagų molekuliniam svoriui nustatyti. Šitie metodai svarbūs chemikui tuo, kad jie duoda jam progos nustatyti molekulinį svorį ištirpintos vandeny ar kuriam kitam tirpintuve medžiagos, išmatavus arba osmotinį spaudimą arba vieną iš dydžių, termodinamiškai susijusių su osmotiniu spaudimu. Aplamai molekulinis medžiagos svoris nustatomas Dumas'o, Hofmann'o arba Viktoro Meyer'io metodais, matuojant medžiagų garų užimtą tūrį, prie tam tikros temperatūros ir esant tam tikram spaudimui ir taikinant Avogadro dėsnį. Bet kada medžiagos negalima išgarinti nesuskaldant jos, tai tada mes galime tą medžiagą ištirpinti ir taip pat surasti jos molekulinį svorį, taikindami ištirpintajai medžiagai dujų dėsnius, tarp kita ko, ir Avogardo dėsnį.

Tegul pavyzdžiui, mes turime x gramų bet kurios medžiagos, ištirpintos v cm.³ bet kurio tirpintuvo. Tegul medžiagos molekulinis svoris bus M. Tad mes turime $\frac{x}{M}$ grammolekulių medžiagos v tūryje ir todel koncentracija $c = \frac{x}{Mv}$ ir osmotinis spaudimas $P = cRT = \frac{x}{Mv} RT$, iš kur $M = \frac{RTx}{Pv}$. Taigi pirmas metodas molekuliniam svoriui nustatyti ir remiasi tiesioginiu

tirpalo osmotinio spaudimo P matavimu. Išmatavus šitą osmotinį spaudimą ir žinant, kiek medžiagos ir kuriam tirpintuvo tūryje ištirpinta, apskaitomas molekulinis svoris M sulig aukščiau duota formule. Jeigu šitoje formulėje tūris v paimtas litrais, tai R = 0,0821 litrų-atmosferų arba R = 8,21 džiaulių, pažymint atmosferos spaudimą dinomis ir tūrį v kub. cm.

Antras metodas remiasi garų spaudimo depresija, t. y. termodinamiškai nustatytu santykiu: $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Pm}{\varrho RT}$ (čia m yra tirpintuvo molekulinis svoris). Taigi $P = \frac{1}{m} \varrho RT \ln \frac{p_0}{p}$, o antra vertus $P = \frac{RTx}{Mv}$ (čia x, M ir v turi jau aukščiau nurodytos reikšmės). Tokiu būdu molekulinis svoris $M = \frac{RTxm}{\varrho RT \ln \frac{p_0}{p} v} = \frac{xm}{\varrho v} \cdot \frac{1}{\ln \frac{p_0}{p}}$.

Reikia pasakyti, kad tai yra vienas iš sunkiausių metodų molekuliniam svoriui nustatyti, nes labai sunku tiksliai išmatuoti $p_0 - p$, t. y. garų spaudimo skirtumą tyro tirpintuvo ir tirpalo. Menzies pastaraisiais laikais sumanė matuoti šitą skirtumą paties tirpalo stulpu, vartodamas uždarytą susisiekimo indą ir turėdamas vienoje to indo šakoje tirpalą, o kitoje tyrą tirpintuvą, perskirtus gyvsidabriu. Virš tirpalo ir tirpintuvo yra vakumas. Kad matytume, kiek tas metodas yra tikslus, duosime čia sekančius Menzies'o duomenis:

Tirpintuvas H_2O		Tirpinys NaCl	
masė gr.	tūris cm^3	$p_0 - pm/m$	M
0,351	38	56,2	32,5
0,579	40,4	84,4	33,3
0,488	33,8	84,4	33,4

Tirpintuvas C_6H_6		Tirpinys $C_{10}H_8$ (naftalinas)	
masė gr.	tūris cm^3	$p_0 - p\ m/m$	M
0,3115	48,1	60,1	128,6
0,5118	49,1	105,2	127,5
0,3237	46,1	65,2	128
0,5092	46,8	101,6	127,3

Trečias molekuliniam svoriui nustatyti metodas remiasi aukščiau nurodytu vieno skystimo antrame skystime tirpingumo sumažėjimu, jeigu pirmame skystime ištirpinta dar kokia

nors medžiaga. Tasai metodas iš esmės nesiskiria nuo garų spaudimo metodo ir remiasi formula:

$$\ln\frac{s^0}{s}=\frac{Pm}{\varrho RT}=\frac{RTxm}{\varrho RTMv}=\frac{xm}{\varrho Mv}.$$

Ketvirtas metodas remiasi tirpalo virimo temperatūros matavimu. Čia mes turime santykį $\Delta T=\frac{cRT_2^2}{\varrho L}$. Čia T_2 pažymi, tiksliai kalbant, tirpalo virimo temperatūrą. Bet kadangi šita temperatūra labai mažai skiriasi (silpnam tirpalui) nuo tirpintuvo virimo temperatūros ir, be to, šitas dydis formulėje figūruoja antram laipsny, tai galima, vieton tirpalo virimo temperatūros T_2, paimti tirpintuvo virimo temperatūrą T ir, tuomet mes turėsime $\frac{cRT^2}{\varrho L}$. Šitoje formulėje c yra medžiagos koncentracija grammolekulėmis viename cm^3., ϱ yra tirpintuvo tankumas, vadinasi $\frac{1}{\varrho}$ yra tirpintuvo lyginamasai tūris; jeigu tirpintuvas vanduo, tai $\frac{1}{\varrho}=1$. c bus lygus vienetui, jeigu 1 cm^3. tirpintuvo vandens bus 1 grammolekulė medžiagos. Šitose sąlygose konstanta $\Delta T=\frac{RT^2}{L}$. Šita konstanta rodo, koksai būtų virimo temperatūros pakilimas, jeigu galima būtų 1 cm^3. vandens ištirpinti 1 grammolekulę medžiagos. Absoliutinė vandens virimo temperatūra $T=373^0$, slapta vandens garavimo šilima virimo temperatūra, laikant 1 gramui $L=537$ kalorijų. Taigi vandeniui konstanta $\Delta T=\frac{2\cdot 373^2}{537}=514{,}8^0$. Aišku, kad šita konstanta jokios konkrečios prasmės neturi, nes čia būtų virimo temperatūra daug aukštesnė už kritinę vandens temperatūrą. Bet mes galime ištirpinti grammolekulę medžiagos litre, kitaip sakant 1000 cm^3. Tada, taikinant proporcingumo dėsnį, virimo temperatūros pakilimas bus 1000 kartų mažesnis, t. y. bus $0{,}5148^0$. Sakysime mes turime x gramų medžiagos ištirpintos v cm^3. vandens ir tiksliu ir jautriu termometru konstatuojame virimo temperatūros pakilimą dt. Tad 1 cm^3. vandens mes turime $\frac{x}{v}$ gramų, o 1000 cm^3. turime $\frac{1000x}{v}$ ir, šitas tirpalas duoda virmo temperatūros pakilimą dt, o turint 1000 cm^3.

grammolekulė, t. y. M gr. medžiagos virimo temperatūros pakilimas yra ΔT. Iš proporcijos M: $\frac{1000x}{v} = \Delta T : dt$ mes surasime M.

Pagaliau penktas metodas remiasi ledo tirpimo temperatūros depresija $\Delta T = \frac{cRT_0^2}{L\varrho}$. Čia T_0 reiškia absoliutinę ledo tirpimo temperatūrą, t. y. 273°, o L ledo tirpimo šilimą absoliutine ledo tirpimo temperatūra, laikant 1 gramui ledo, t. y. 80 kalorijų. $\varrho = 1$ ir $c = 1$, t. y. ir čia mes turime 1 grammolekulę medžiagos 1 cm³. tirpintuvo (vandens). Taigi čia konstanta $\Delta T = \frac{RT_0^2}{L} = \frac{2 \cdot 273^2}{80} = 1836°$. Ir šita konstanta neturi jokios konkrečios prasmės, nes tuomet gautųsi ledo tirpimo temperatūra žymiai žemesnė už absoliutinį temperatūros nulį. Bet mes galime vėl ištirpinti 1 grammolekulę medžiagos 1000 cm³. vandens ir tada ledo tirpimo temperatūros depresija bus 1000 kartų mažesnė, t. y. 1,836°. Jeigu mes turime x gramų medžiagos ištirpintos v cm³., tai mes turime $\frac{x}{v} \cdot$ 1000 gramų medžiagos, ištirpintos 1000 cm³. vandens ir konstatuojame termometru depresiją dt. Turėdami gi 1 grammolekulę medžiagos 1000 cm³., t. y. M gramų, mes turime depresiją ΔT. Molekulinis svoris M teka iš proporcijos: $M : \frac{x}{v} \cdot 1000 = \Delta T : dt$.

Jeigu tirpintuvas ne vanduo, tai taikomos tos pačios formulės konstantoms ΔT tam tirpintuvui apskaityti (ΔT vadinasi arba molekulinis virimo temperatūros pakilimas arba molekulinė tirpimo temperatūros depresija). Taigi visais atvejais mes turime formulę: $\Delta T = \frac{RT^2}{\varrho L}$. Čia tirpinio koncentracija grammolekulėmis yra lygi vienetui, skaitant tą koncentraciją ant 1 cm³.; ϱ pažymi tirpintuvo tankumą ir L tirpintuvo slaptą tirpimo arba virimo šilimą.

Labaratorijos metodai molekuliniam svoriui nustatyti, kurie remiasi šitomis molekulinėmis konstantomis ΔT, yra išplėtoti Beckmann'o ir jų smulkus aprašymas galima rasti bet kuriam fizinės chemijos praktikos darbų vadovėlyj.

Lygtis osmotiniam spaudimui $P = cRT$ tinka tik tais atvejais, kada tirpstant medžiagai tirpintuve nesikeičia medžiagos

molekulė, vadinasi, neturi vietos nei molekulių asociacija, nei molekulės disociacija. Visi tirpalai, kurie yra geri elektros laidininkai, vadinamieji elektrolytai, duoda didesnius skaičius osmotiniam spaudimui, kaip turėtų būti sulig Van't Hoffo lygties. Bazių, rūkščių ir druskų tirpalai vandeny reiškia panašų dalyką. Pagal Van't Hoffo silpnų tirpalų teoriją, osmotinis spaudimas pareina tik nuo molekulių arba individuumų skaičiaus duotame tūryje, ir nepareina nuo cheminės ištirpintos medžiagos prigimties, lygiai kaip ir dujų spaudimas pareina tik nuo dujų molekulių skaičiaus duotame tūryje, ir nepareina nuo to, kokios rūšies tos dujų molekulės, ar tai bus azoto, deguonio, vandenilio molekulės ar kitos dujų molekulės. Taigi jeigu osmotinis spaudimas elektrolytų tirpaluose pasirodo didesnis, nekaip turėtų būti sulig ištirpintu medžiagos kiekiu, tai rodo, kad ištirpintos medžiagos molekulių skaičius ištirpus darosi didesnis kaip buvo prieš ištirpstant. Vadinasi, matom, kad bazių, rūkščių ir druskų molekulės tirpdamos vandeny disociuoja. Jau patsai Van't Hoffas pastebėjo, kad norint suderint jo teoriją su faktais elektrolytų srityje, reikia į jo formulę osmotiniam spaudimui, įvesti dar tam tikrą koeficientą arba konstantą i (vadinamąją Van't Hoffo konstantą), ir parašyti lygtį osmotiniam spaudimui taip: $P = icRT$. Taigi Arrhenius tokiam bazių, rūkščių ir druskų tirpalų elgesiui išaiškinti ir prileido, kad šitos medžagos, tirpdamos vandeny ir kai kuriuose kituose tirpintuvuose, disociuoja ionais*), parodydamas, kad i pareina nuo disociacijos laipsnio α elektrolyto ir gali būti išreikštas lygtimi $i = 1 + \alpha (k - 1)$. Čia k yra individuumų arba ionų skaičius, kuris susidaro molekulei elektrolytiškai disociuojant.

Bet individuumų skaičius didėja ne tik elektrolytinei disociacijai vykstant, bet ir hydrolyzei. Taigi ir šituo atveju mes turėsime padidintą osmotinį spaudimą. Vadinasi, ir vienu ir kitu atveju tasai padidintas osmotnis spaudimas bus susijęs su padidėjimu individuumų skaičiaus, t. y. bus susijęs su disociacijos laipsniu arba su hydrolyzės laipsniu. Taigi ir virimo temperatūros pakilimas, tokiais atvejais, ir tirpintuvo tirpimo temperatūros depresija bus taip pat padidinti. Aišku, kad iš šitų

*) Žiūrėk „Fizikos Paskaitų, VII Skyrių, Magnetizmą ir Elektrą", 209—213 puslap.

dydžių galima spręsti apie ištirpintos medžiagos disociacijos laipsnį. Parodysime tai šiuo pavyzdžiu.

Cukraus $C_{12}H_{22}O_{11}$ tirpalas, 100 gramų vandens $a = 0{,}684$ gramai cukraus, rodo ledo tirpimo temperatūros depresiją $dt = -0{,}037°C$ (nustatoma Beckmann'o jautriu ir tiksliu termometru). Paprastos druskos NaCl tirpalas, 100 gramų vandens $b = 0{,}585$ gramų druskos, rodo ledo tirpimo temperatūros depresiją $dt_1 = -0{,}342°C$. Pažymėsime molekulinį cukraus svorį tirpale ženklu M ir molekulinį druskos svorį ženklu M_1. Taigi cukraus koncentracija bus $c = \frac{a \cdot 1000}{M\,100} = \frac{a \cdot 10}{M}$, o druskos koncentracija $c_1 = \frac{b \cdot 10}{M_1}$ (koncentracija yra grammolekulių skaičius viename litre vandens arba 1000 cm^3).

Raoult'o dėsnis, išrodytas termodinamiškai Van't Hoffo, sako, kad depresija yra proporcinga koncentracijai. Vadinasi,

$$-dt = kc \text{ arba cukrui } -dt = \frac{k \cdot a \cdot 10}{M},$$

$$\text{o druskai } -dt_1 = \frac{k \cdot b \cdot 10}{M_1} \text{ arba } \frac{dt}{dt_1} = \frac{a}{b} \cdot \frac{M_1}{M}$$

$$\text{arba } M_1 = \frac{dt}{dt_1} \cdot \frac{b}{a} \cdot M = \frac{0{,}037 \cdot 0{,}585 \cdot 342}{0{,}342 \cdot 0{,}684} = 31{,}65.$$

Taigi gauname, kad druskos molekulinis svoris vandeny (vadinamasis atrodantis molekulinis svoris) yra 31,65, tuomet, kai tikras druskos molekulinis svoris yra 58,5. Šito fakto reikšmė yra tokia. Įsivaizduokime, kad mes paėmėm 1 grammolekulę druskos ir tirpinant šitą druską vandeny tam tikra jos dalis, sakysime α elektrolytiškai disociavo (α čia reiškia disociacijos laipsnį). Jeigu visa grammolekulė disociuotų, tai susidarytų du ionai Na^+ ir Cl^-, vadinasi iš vieno individuumo pasidarytų du individuumai. Jeigu disociuoja tik α dalis grammolekulos, tai susidaro 2α ionai arba individuumai, o iš kitos pusės pasilieka nedisociuotų molekulių $1 - \alpha$. Taigi iš viso individuumų tokiu atveju bus $1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$, vieton paimto vieno individuumo. Vadinasi, vidutinis molekulinis svoris kiekvieno individuumo dabar bus $1 + \alpha$ kartų mažesnis arba, kitaip sakant, $31{,}65\ (1 + \alpha) = 58{,}5$. Iš čia eina $\alpha = 0{,}85$ arba 85%. Vadinasi 85% druskos aukščiau nurodytos koncentracijos tirpale yra disociuoti. Taigi, disociacijos laipsnį α arba parei-

nančią nuo to laipsnio Van't Hoffo konstantą i, mes čia nustatome, arba matuodami Beckmann'o termometru tirpimo temperatūros depresiją, arba virimo temperatūros pakilimą. Arrhenius parodė, kad disociacijos laipsnį galima nustatyti elektros laidumo matavimais ir, kad tokiu būdu nustatytas disociacijos laipsnis, arba pareinanti nuo to laipsnio Van't Hoffo konstanta i, visiškai atsako tiems patiems dydžiams, nustatytiems osmotinio spaudimo teorija. Tokiu būdu Arrhenius ir parėmė savo elektrolytinės disociacijos hipotezę.

Paimkime dar kitos rūšies osmotinio spaudimo dėsnių taikinimo pavyzdį, būtent apskaitykime eterio slaptą garavimo šilimą remdamies šiais daviniais: ištirpinta 12,8 gramų naftalino $C_{10}H_8$ 100 gramų eterio ir Beckmann'o termometru nustatyta eterio virimo temperatūros pakilimas $dt = 2{,}1°C$. Kadangi naftalino molekulinis svoris yra 128, tai 100 gramų eterio ištirpinta $\frac{12{,}8}{128}$ grammolekulių naftalino. Tas rodo, kad 1000 gramų eterio ištirpinta $\frac{12.8}{128} \cdot \frac{1000}{100} = 1$ grammolekulė naftalino. Tai yra naftalino koncentracija c etery. Bus ta pati koncentracija c, jeigu mes turėsime 1 grame eterio 0,001 grammolekulės naftalino. Jeigu eterio tankumas ϱ, tai 1 gramo eterio tūris bus $\frac{1}{\varrho}$. Taigi koncentracija c išreikšta grammolekulėmis 1 cm^3. eterio bus $c = \frac{0{,}001 \cdot \varrho}{1}$. Iš čia teka $\frac{c}{\varrho} = 0{,}001$. Antra vertus, iš lygties $\Delta T = \frac{cRT^2}{\varrho L}$ gaunam eterio slaptą garavimo šilimą L, kuri lygi $\frac{RT^2c}{\Delta T\varrho} = \frac{2(273+35)^2 \cdot 0{,}001}{2{,}1} = 89{,}7$ kalorijų (35° yra eterio normalinė virimo temperatūra).

Del paties osmotinio spaudimo mechanizmo Van't Hoffas nėra aiškiai išsitaręs. Jis tik atsargiai nurodė, kad gali būti dvejopos osmotinio spaudimo interpretacijos. Jeigu ištirpintos medžiagos molekulės yra tokioje pat padėtyje kaip ir dujų molekulės, tai tos molekulės judėdamos bombarduoja indo sienas, kuriame yra tirpalas, ir daro tam tikrą spaudimą. Kaipo išdavą ištirpintos medžiagos molekulės stengiasi užimti kiek galima didesnį tūrį, kitaip sakant, stengasi padidinti indo tūrį, o kadangi tas negalima, tai stengiasi padidinti tirpintuvo, sakysime,

vandens, tūrį. Jeigu indas, kuriame yra tirpalas, padirbtas iš puslaidės membranos, tai šitam molekulių veikimui kompensuoti tirpintuvas, sakysime vanduo, veržiasi pro puslaidę membraną į tirpalą ir vanduo kyla vamzdyje tol, kol hydrostatinis spaudimas pasidarys lygus molekulių pastangai išplėsti vandenį, t. y. osmotiniam spaudimui. Tai yra viena osmotinio spaudimo interpretacija. Silpna tos interpretacijos pusė yra ta, kad aplamai Van't Hoffo osmotinio spaudimo teorija tinka tik silpniems tirpalams, ir šiek tiek stipresni tirpalai rodo tokį didelį osmotinį spaudimą, kad vien tik dujiškų molekulių spaudimu išaiškinti osmotinio spaudimo negalima.

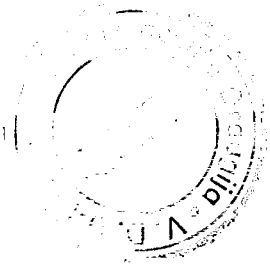
Kita osmotinio spaudimo interpretacija remiasi tuo dideliu vidiniu spaudimu, kuris reiškiasi skysčiuose ir kuris yra skysčio molekulių judėjimo išdava. Skysčio vidury tas spaudimas yra subalansuotas, nes kiekviena molekulė skysčio vidury yra apsupta iš visų pusių kitų molekulių ir todel algebrinė priešingų krypčių spaudimų suma yra lygi nuliui. Tasai skysčio spaudimas tačiau aiškiai pasirodo skystimo ir kito mediumo riboje, sakysime skystimo paviršiuje ir, kaipo išdavą to spaudimo, mes turime paviršiaus įtempimo fenomeną. Bet, jeigu skystyje bus ištirpinta kita medžiaga, tai aišku, kad šitas skysčio spaudimas bus mažesnis, del traukos jėgos tarp skysčio molekulių ir ištirpintos medžiagos molekulių. Taigi, jeigu mes turime tirpalą inde iš puslaidės membranos, ir tasai indas įmerktas į vandenį, tai iš oro vandens spaudimas bus didesnis kaip iš vidaus ir, todel vanduo skverbsis pro puslaidę membraną ir kils aukštyn, kol hydrostatinis spaudimas pasidarys lygus skirtumui vandens spaudimo iš oro puslaidės membranos ir jos vidury. Taigi, pagal šitą interpretaciją osmotinis spaudimas yra ne kas kita, kaip skirtumas spaudimų to paties skysčio, sakysime vandens, tyroje būklėje ir tirpale. Šita paskutinė interpretacija geriau suderinama su žinomais faktais, ir pasirėmęs ja amerikietis Porteris davė labai įdomią osmotinio spaudimo teoriją, atsižvelgdamas dar į tai, kad osmotinis spaudimas pareina dar ir nuo hydrostatinio spaudimo, lygiai kaip sočių garų spaudimas pareina nuo tų pačių garų stulpo spaudimo, nes mes visuomet turime garus arba dujas gravitacijos lauke. Taip pat ir bet kurį skystį arba tirpalą mes turime gravitacijos lauke, ir todel ir osmotinis spaudimas bus

atatinkamai didesnis tada, kada mes turėsime aukštesnį skysčio stulpą.

Kadangi termodinaminė osmotinio spaudimo teorija visiškai nepriklauso nuo jo mechanizmo, tai mes ir pasitenkinsime čionai šituo trumpu osmotinio spaudimo mechanizmo išdėstymu.

Aukščiau nustatyti osmotinio spaudimo dėsniai, kaip jau ne kartą pastebėta, tinka tik silpniems tirpalams, lygiai kaip ir dujų dėsniai tinka praretintoms dujoms. Turėdami stipresnius tirpalus, mes susiduriame su tokios pat rūšies prasilenkimais, kaip ir prasilenkimai dujų su dujų dėsniais esant didesniam spaudimui. Ligi šiol padaryta labai mažai tyrinėjimų osmotinio spaudimo stiprių tirpalų. Čia mes pažymėsime tik Berkeley'o ir Hartley'o darbus, kurie matavo cukraus stiprių tirpalų osmotinius spaudimus 0° temperatūra. Kadangi matuoti didelius osmotinius spaudimus aukščiau aprašytu metodu negalima, tai Berkeley ir Hartley, norėdami kompensuoti osmotinį spaudimą, taikino tirpalams tokį išorinį spaudimą, kuris panaikintų skirtumą skysčio lygmių inde iš puslaidės membranos, kuriame buvo tirpalas ir išoriniam inde, kuriame buvo tyras tirpintuvas. Kita lentelė rodo tų tyrinėtojų gautus davinius. Cukraus kiekis tirpale parodytas gramais ant litro, o osmotinis spaudimas P parodytas atmosferomis (aišku, kad tasai osmotinis spaudimas yra lygus pavartotam išoriniam spaudimui minus atmosferos spaudimas).

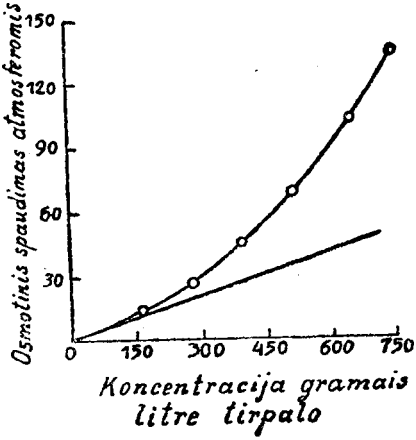
Cukrus	P
180,1	13,95
300,2	26,27
420,3	43,97
540,4	67,51
660,5	100,78
750,6	133,74



Išreikšdami šituos davinius grafiškai, gausime kreivąją, atvaizduotą 12 piešiny. Ant abscisės čia atidėtos koncentracijos gramais ant litro, o ordinatėmis atidėti osmotiniai spaudimai atmosferomis. Šita kreivoji aiškiai rodo, kad osmotinis spaudimas auga daug greičiau kaip koncentracija. Jeigu osmotinis

spaudimas augtų proporcingai koncentracijai, kaip to reikalauja tobulų dujų dėsniai, tai mes gautume tiesiąją liniją, nubrėžtą 12 piešiny. Taigi čia mes turime prasilenkimą su dujų dėsniais panašios rūšies, kaip prasilenkimai smarkiai suspaustų dujų, ir todel suprantama, kad Sackuras ir kiti, norėdami surasti osmotinio spaudimo kreivosios lygtį, apsistojo ties van der Waalso lygtimi $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$.

Sackuras priėmė, kad spaudimo pataisa del kohezijos jėgų, būtent $\frac{a}{v^2}$ tirpaluose gali būti prilyginta nuliui todel, kad kohe-



12 piešinys.

zijos jėgos tarp ištirpintos medžiagos molekulių čia bus smarkiai sumažintos traukos jėgų tarp ištirpintos medžiagos molekulių ir tirpintuvo molekulių, nes tarp ištirpintos medžiagos molekulių bus tirpintuvo molekulės. Remdamasis tokiais sumetimais Sackuras pasiūlė tirpalų osmotiniam spaudimui tokią suprastintą van der Waalso lygtį: $P(V-b)=RT$. Čia V rodo visą tirpalo tūrį, o b, kaip ir van der Waalso lygtyje, parodo vadinamąjį savąjį molekulių tūrį arba ribos tūrį, ligi kurio molekulės gali būti suglaustos. Kita lentelė rodo, kad šita suprastinta Sackuro lygtis ypač gerai atvaizduoja eksperimento davinius. Šitie daviniai liečia Berkeley'o ir Hartley'o bandy-

mus gliukozės osmotinio spaudimo prie temperatūros 0°. Tūris V čia yra litrų skaičius, kuriame ištirpinta 1 grammolekulė gliukozės.

V	P	PV (bandymais nustatyta)	PV (apskaityta sulig Sackuro)
1,805	13,2	23,9	24,4
0,903	29,2	26,3	25,3
0,565	53,2	30,0	30,4
0,328	121,2	41,0	40,6

Bandymai rado, kad konstanta b būna juo didesnė, juo didesnis tirpinio molekulinis svoris. Be to, šita konstanta b labai pareina nuo temperatūros. Pavyzdžiui, gliukozai prie 0° b = 0,16, o prie 22° b = 0,093. Sackuras mano, kad to priežastis yra tirpinio hydratacija.

Sackuras ir Porteris pamėgino nustatyti ir santykius stiprių tirpalų osmotinio spaudimo ir tų tirpalų garų spaudimo depresijos. Silpniems tirpalams, kaip jau anksčiau parodyta, tinka toks santykis: $P = \frac{dx}{dv} RT \ln \frac{p_0}{p}$. Bet silpni tirpalai yra toki tirpalai, kurių tūris didėja dv, jeigu pridėti dv cm³. vandens. Tuo tarpu pridedant dv cm³. vandens stipriam tirpalui, jo tūris padidės ne dv ir todel dydis $\frac{dx}{dv}$ stipriems tirpalams turi būti pakeistas kitu dydžiu, kuris yra koncentracijos funkcija.

Paimsime tokį tirpalą, kuriame 1 grammolekulei tirpinio tenka x grammolekulių tirpintuvo. Paimsime V litrų tokio tirpalo ir tegu jo tankumas bus ϱ. Pagaliau tegu tirpinio molekulinis svoris bus M, o tirpintuvo M_0. Tad tirpalo tankumas $\varrho = \frac{M + xM_0}{1000\,V}$ arba $1000\ V\varrho = M + xM_0$.

Diferencijuodami šitą lygtį gausime: $1000\ (\varrho dV + V d\varrho) = M_0 dx$, iš kur teka: $\frac{dx}{dV} = \frac{1000}{M_0}\left(\varrho + V\frac{d\varrho}{dV}\right)$ (1).

Jeigu mes turime 1 grammolekulę tirpinio litre, tai c bus tirpalo koncentracija ir, vadinasi, $c = \frac{1}{V}$ arba $V = \frac{1}{c}$ ir $dV = -\frac{dc}{c^2}$. Pakeisdami V ir dV šitais dydžiais pirmoje lygtyje mes gausime: $\frac{dx}{dV} = \frac{1000}{M_0}\left(\varrho - c\frac{d\varrho}{dc}\right)$.

Tai ir bus ieškoma funkcija, kuria mes galime pakeisti dydį $\frac{dx}{dV}$ lygtyje silpnų tirpalų osmotiniam spaudimui. Tokiu būdu mes gausime stipriems tirpalams lygtį:

$$P = \frac{1000}{M_0}\left(\varrho - c\frac{d\varrho}{dc}\right) RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (2).$$

Iš šitos lygties tiesiog išplaukia lygtis silpniems tirpalams, nes silpniems tirpalams koncentracija be galo mažai skiriasi nuo nulio, vadinasi $c = 0$, ir tirpalo tankumas ϱ be galo mažai skiriasi nuo tirpintuvo tankumo ϱ_0. Taigi tokiomis sąlygomis lygtis 2 virsta $P = \frac{1000}{M_0}\varrho_0 RT \ln \frac{p_0}{p}$. Anksčiau išvesta silpniems tirpalams lygtis atrodo taip: $P = \frac{\varrho_0}{M_0} RT \ln \frac{p_0}{p}$. Šitos dvi paskutinės lygtys skiriasi tik konstanta: pirmutinėje lygtyje konstanta reiškia grammolekulių skaičių 1000 cm^3., o paskutinėje lygtyje 1 cm^3. Šiaipjau abidvi tos lygtys identiškos.

Išvesta stiprių tirpalų osmotiniam spaudimui lygtis 2 galima patikrinti remiantis Berkeley'o ir Hartley'o osmotinio spaudimo, garų spaudimo, koncentracijos ir tankumo matavimais kalcio ferrocionato $Ca_2Fe(CN)_6$. Kitoje lentelėje ϱ, c, p_0, p ir P turi anksčiau nurodytos reikšmės, o paminėtos medžiagos koncentracija parodyta gramais 1000 cm^3. vandens.

$Ca_2Fe(CN)_6$, gramų 1000 cm^3.H_2O	ϱ	C	$\frac{d\varrho}{dc}$	$\frac{p_0}{p}$	P (nustatytas)	P (apskaitytas)
313,9	1,224	1	0,195	1,033	41,22	40,7
395	1,270	1,23	0,190	1,057	70,84	70,80
428,9	1,287	1,32	0,183	1,070	87,09	86,2
472,2	1,309	1,44	0,181	1,092	112,84	114,0

Kaip jau anksčiau minėta, stiprių tirpalų sritis ligi šiol mažai ištirta ir todel didesnių apibendrinimų ir paprastesnių santykių galima laukti tik ateityje.

§ 4. Chemiškos pusiausviros termodinaminis apibrėžimas. Termodinaminis potencialas ir jo įvairios rūšys. Laisva energija ir pusiausvira. Entropija ir pusiausvira. Nuolatinės temperatūros ir nuolatinio spaudimo termodinaminis potencialas, arba vadinamoji funkcija Φ. Le Chatelier'o principas.

Kiekvienas fizinis arba cheminis procesas veda galų gale į pusiausvirą. Sakoma, kad procesas arba reakcija pasiekė pusiausvirą, jeigu sistemos sudėtis ir padėtis pasilieka nepasikeitus neribotą laiką. Bet šitos pusiausviros kriteriumas neturi praktiškos vertės, nes negalima neribotą laiką sekti sistemos padėties. Taigi termodinamika stengiasi nustatyti pusiausviros sąlygas, remdamasi vadinamaisiais parametrais arba „kintamaisiais", nuo kurių pareina proceso arba reakcijos eiga. Šitie parametrai yra: temperatūra, spaudimas, koncentracija, kapiliarinės jėgos, elektriškas potencialas ir kit. Bet nevisuomet šitie parametrai yra nepriklausomosios kintamosios. Taip, nustatant pusiausviros sąlygas dujoms, reikia neužmiršti to, kad temperatūra, spaudimas ir tūris arba temperatūra, spaudimas ir koncentracija yra surišti arba tobulų dujų lygtimi arba Van der Waalso lygtimi.

Nuo parametrų pareina ta ar kita prasme ir reakcijos eiga, ir todel parametrams visuomet galima nustatyti tokius dydžius, prie kurių atmainų nebebus. Tai ir bus pusiausvira. Reikia tačiau skirti tikrą pusiausvirą nuo netikros. Dalykas tas, kad kai kurios reakcijos eina tokiu be galo mažu greitumu, kad pusiausvira gali būti pasiekta tiktai per be galo didelį laiką. Taigi tokiu atveju mums dažnai atrodys, kad mes turime pusiausvirą, tuomet kaip iš tikrųjų tokios pusiausviros nebus. Taigi termodinamika turi darbo tik su tikromis pusiausviromis, nes ji nieko negali pasakyti apie netikras arba atrodančias pusiausviras.

Termodinamikoje, kaip in kinetikoje, kalbama apie homogeninę pusiausvirą ir heterogeninę pusiausvirą.

Homogeninės pusiausviros pavyzdžiai: 1. disociacija iodo vandenilio $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$; 2. esterifikacija $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COO \cdot C_2H_5 + H_2O$; 3. reakcija vandens ir sieros rūkšties $H_2SO_4 + (H_2O)_n \rightleftarrows H_2SO_4(H_2O)_n$; ir 4. elektrolytinė disociacija $NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$.

Visos čia nurodytos reakcijos neina ligi galo. Pažengus reakcijai viena prasme, prasideda priešinga reakcija ir galų gale susidaro mišinys, kuris nebesikeičia ir, kuriame, tam tikroje proporcijoje, yra ir reaguojančios medžiagos ir reakcijos produktai. Pusiausvira visoms šitoms reakcijoms apibrėžta masių veikimo dėsniu, kuris homogeninėms sistemoms galima išvesti kinetiškai remiantis molekuline teorija, kaip mes pamatysime vėliau, ir termodinamiškai, t. y. visiškai nepriklausomai nuo molekulinės teorijos.

Heterogeninės pusiausviros pavyzdžiai bus: 1. pusiausvira vandens ir jo sočių garų; 2. disociacija kalkio akmens arba aplamai disociacija kietos ar skystos medžiagos, kuri duoda ir dujiškus produktus; 3. pusiausvira įvairių kietų alotropinių formų tos pačios medžiagos; 4. pusiausvira dviejų tos pačios medžiagos tirpalų įvairiuose tirpintuvuose ir pan. Heterogeninė pusiausvira apibrėžiama vadinamuoju padalinimo dėsniu ir fazių taisykle. Abudu šitie dėsniai bus išvesti termodinamiškai.

Kiekviena medžiaga arba kiekviena sistema charakterizuojasi tuo ar kitu termodinaminiu potencialu, kuris gali būti išreikštas kaipo aukščiau pažymėtų parametrų funkcija. Kadangi sistemos atmainos pareina nuo parametrų, tai aišku, kad sistemos atmainas galima numatyti remiantis termodinaminiu sistemos potencialu. Tasai termodinaminis potencialas pusiausvirai turi arba maksimum arba minimum vertės.

Reikia tačiau atminti, kad termodinaminio potencialo yra įvairios rūšys. Taip, jau anksčiau apibrėžta sistemos laisva energija yra sistemos termodinaminis potencialas. Savaime gamtos procesai visuomet eina ta prasme, kad laisva sistemos energija mažėja. Visais tokiais atvejais išorinis darbas yra lygus laisvos energijos sumažėjimui. Taigi aišku, kad pusiausvira bus pasiekta tada, kada laisva energija pasieks minimumą. Bet remiantis laisvos energijos apibrėžimu, duotas čia pusiau-

sviros apibrėžimas tinka tik tokiems procesams, kurie vyksta nuolatinėje temperatūroje ir nesikeičiant sistemos tūriui. Praktiškai šitas pusiausviros apibrėžimas tinka visoms kietoms ir skystoms sistemoms, anot Van't Hoffo, kondensuotoms sistemoms, nes vykstant tose sistemose atmainoms, aplamai, tūris keičiasi labai mažai. Taip pat ir 1 § aprašytos grįžtamosios izoterminės destiliacijos trijų laipsnių procesas vyksta prie nuolatinės temperatūros ir nuolatinio tūrio. Tiesa, garuojant tūris didėja, bet kondensuojant garus tūris tiek pat mažėja. Taigi bendrai tūrio pasikeitimas yra lygus nuliui. Apskritai čia svarbu tik tūriai pradžios padėties ir pabaigos padėties. Jeigu tie tūriai be galo mažai skiriasi, tai mes galime manyti, kad procesas vyksta prie nuolatinio tūrio, nors tarpinėse padėtyse būtų ir žymūs tūrio pasikeitimai.

Taigi, jeigu mes pasiekę pusiausvirą priversime be galo mažą medžiagos kiekį dm pereiti iš vienos padėties į kitą, tai laisvos energijos atmaina bus lygi nuliui, vadinasi $dF = O$ ir todel atliktas darbas bus lygus nuliui, vadinasi $dA = O$. Taigi pusiausvirai apibrėžti ir fizinėj chemijoj galima naudotis Lagrange'o galimų darbų principu.

Jeigu mes turime vandenį ir ledą žemiau O°C., tai pusiausviros nebus: vanduo virs ledu. Ledo ir vandens pusiausvira, kaip mes žinome, yra tik O° temperatūra ir atmosferos spaudimu, arba + 0,008°C. temperatūra ir 4,6 mm. spaudimu. Kai nebus pusiausviros, procesas visuomet savaime eis ta prasme, kuria garų spaudimas mažėja. Taigi turint ledą ir vandenį žemiau 0°, vanduo virs ledu, nes skysto vandens garų spaudimas žemiau 0° yra didesnis už ledo garų spaudimą. Taigi su 1 grammolekule vandens mes galime atlikti grįžtamąjį izoterminį trijų laipsnių destiliacijos procesą. Maksimum darbas šitokio proceso bus $\int_{\text{ledas}}^{\text{vanduo}} vdp$. Pusiausvirai tasai integralas turi būti lygus nuliui (laisvos energijos atmaina pusiausvirai turi būti lygi nuliui). Taigi pusiausvirai tinka $dp = 0$. Vadinasi, skystas vanduo ir ledas gali būti pusiausviroje tik tada, kada jų garų spaudimai išlyginti. Tokiais pat sumetimais galima prieiti išvadą, kad pusiausvira sakysime raudono ir geltono fosforo, arba rombinės ir monoklininės sieros, arba balto ir pilko alavo bus tik tada, kada garų spaudimai, minėtų skirtingų formų, bus vienodi.

Pusiausvira vandens ir sieros rūkšties bus taip pat tik tada, kada vandens garų spaudimas tyro vandens bus lygus tirpalo vandens garų spaudimui, nes tik tada mes turėsime $(dA)_{TV} = 0$. Bet tokia padėtis gali susidaryti tik tada, kada visas vanduo bus absorbuotos sieros rūkšties, nes vandens garų spaudimas virš tirpalo yra čia žymiai mažesnis kaip tyro vandens garų spaudimas.

Tais pačiais sumetimais galima nustatyti pusiausviros sąlygas dviem tirpalam tos pačios medžiagos. Tegu vieno iš tų tirpalų koncentracija bus c_1 ir osmotinis spaudimas P_1, o antro tirpalo koncentracija c_2 ir osmotinis spaudimas P_2. Tegu P_1 bus didesnis kaip P_2. Tad grįžtamai ir izotermiškai perkėlus dn grammolekulių medžiagos iš pirmojo tirpalo į antrąjį, gautas maksimum darbas bus $dn \int_{P_2}^{P_1} vdP$. Kai yra pusiausvira tarp dviejų tirpalų šitas darbas bus lygus nuliui, o tai gali būti tik tada, kada $dP = 0$. Bet tas rodo, kad kai yra pusiausvira osmotinis spaudimas vieno tirpalo yra lygus antro tirpalo osmotiniam spaudimui, arba vieno tirpalo koncentracija yra lygi antro tirpalo koncentracijai. Kada mes turime kontakte du tos pačios medžiagos tirpalus nevienodos koncentracijos, tai koncentracijų skirtumas išsilygina difuzijos keliu ir tokiais atvejais difuzija yra darbo versmė. Taigi tokiais atvejais pusiausvira nusistato, kada difuzijos keliu išsilygina koncentracijos, kitaip sakant, osmotinių spaudimų lygybė yra pusiausviros sąlyga. Pabrėšime dar ir čia, kad apskaitant maksimum darbo sulig virš duotu integralu, t. y. apskaitant dn grammolekulių perkėlimo darbą iš vieno tirpalo į antrą, reikia žiūrėti, kad padėtys, t. y. koncentracijos pirmojo ir antrojo tirpalų nepasikeistų, kitaip sakant reikia žiūrėti, kad pradžios ir pabaigos padėtys nepasikeistų. Šita grįžtamumo sąlyga bus visuomet išpildyta, jeigu mes imsime labai didelius tūrius vieno ir antro tirpalo.

Tas pats reikia pasakyti apie pusiausvirą tarp sotaus benzolo tirpalo vandeny ir tyro benzolo. Tokie du skysti sluoksniai bus pusiausviroje tik tada, kada garų spaudimas benzolo vandeny pasidarys lygus tyro benzolo garų spaudimui, nes tik tada perkeliant dn grammolekulių benzolo iš vieno sluoksnio į antrą sluoksnį izotermiškai ir grįžtamai atliktas darbas bus lygus nuliui ir, vadinasi, $dF = 0$.

Taigi visais aukščiau duotais atsitikimais mes galime vadovautis laisvos energijos atmaina, kad nustatytume pusiausviros sąlygas. Bet šitas pusiausviros kriterius nustoja galios visais tais atsitikimais, kada mes turime darbo su tūrio padidėjimu arba sumažėjimu vykstant fizikochemiškam procesui. Pavyzdžiui, šitas pusiausviros kriterius nebetinka izoterminiam garavimui arba izoterminei sublimacijai, jeigu po garavimo arba sublimacijos neina kondensacija. Tokiu atsitikimu mes turime izoterminį procesą su tūrio padidėjimu. Taip, pavyzdžiui, paėmus, sakysime, vakuume tam tikrą vandens kiekį, dalis vandens išgaruos ir nusistatys pusiausviros padėtis skysto vandens ir vandens garų. Bet garavimas yra darbo išteklius. Antra vertus, darbas yra lygus laisvos energijos sumažėjimui. Taigi 1 gramas arba 1 grammolekulė garų turi mažiau laisvos energijos kaip 1 gramas arba 1 grammolekulė skysto vandens, vadinasi, skystos fazės laisva energija yra didesnė kaip garų fazės. O jeigu taip, tai negalima kalbėti apie minimumą laisvos energijos, nes toksai minimumas būtų galimas tik tada, kada laisva energija ir skysto vandens ir garų pasidarytų lygios. O tačiau mes turime skysto vandens ir garų pusiausvirą. Taigi panašiais atsitikimais reikia ieškoti kitų pusiausviros kriterijų. Mes jau anksčiau matėme, kad atlikus grįžtamąjį procesą su bet kuria izoliuota fizikochemiška sistema, entropijos atmaina bus lygi nuliui. Pažymėsime entropijos atmainą ženklu dS ir absorbuotą šilimą ženklu dQ, o ženklu T sistemos temperatūrą. Tad grįžtamajam procesui neizoliuotoje sistemoje mes turime: $dS = \frac{dQ}{T}$. Bet jeigu sistema izoliuota, tai $dQ = 0$ ir $dS = 0$. Kada procesas negrįžtamasis, tai neizoliuotai sistemai mes turime $dS > \frac{dQ}{T}$, o izoliuotai sistemai $dS \geqq 0$. Žodžiu, tas rodo, kad savaime vykstant (t. y. negrįžtamai) fizikochemiškiems procesams, sistemos entropija auga net ir tada, kada sistema izoliuota. Iš to teka, kad pusiausvira gali nusistatyti tik tada, kada entropija pasieks maksimumą. Tai ir yra bendras pusiausviros požymis bet kuriai fizikochemiškai sistemai. Bet, kaip jau anksčiau pastebėta, maža tokių atsitikimų, kur mes galime išreikšti entropijos funkciją tam tikra lygtimi ir todel, šitas bendras pusiausviros kriterius mažai mums tepadės, jeigu mes

remdamies juo nesugebėsime nustatyti tų parametrų, kurie pusiausvirą apibrėžia.

Todel pusiausvirai apibrėžti dažnai vartojamas termodinaminis potencialas nuolatinės temperatūros ir nuolatinio spaudimo, kitaip vadinamoji funkcija Φ.

Vykstant grįžtamajai atmainai bet kurioje sistemoje, tinka lygtis: $dU = dQ - pdv - dw$. Tas rodo, kad vykstant atmainai visos energijos sumažėjimas yra lygus absorbuotai šilimai minus atliktas darbas del tūrio pasikeitimo ir dar minus kitos rūšies atliktas darbas (elektros darbas, gravitacijos darbas, kapiliarinių jėgų darbas ir pan. čia pažymėta ženklu dw). Bet grįžtamajam procesui mes turime santykį $dS = \frac{dQ}{T}$ arba $dQ = TdS$. Taigi grįžtamajam procesui mes turime tokią lygtį: $dU = TdS - pdv - dw$. Bet $TdS = d(TS) - SdT$. Taigi $dU - d(TS) = d(U - TS) = -SdT - pdv - dw$. U pažymime visą sistemos energiją, o TS, pagal Helmholtzą, yra surišta sistemos energija. Taigi $U - TS = F$, pagal Helmholtzą, yra laisva sistemos energija. Todel $dF = -SdT - pdv - dw$. Tai yra lygtis laisvos energijos atmainoms, kada keičiasi temperatūra ir keičiasi tūris. Bet jeigu mes turime izotermini procesą ir sistemos tūris nesikeičia, tai $dT = 0$ ir $pdv = 0$ ir tada $dF = -dw$. Kitaip sakant, laisvos energijos atmaina yra lygi atliktam darbui, ar tai bus elektros jėgų darbas ar kapiliarinių jėgų, ar kitos kokios rūšies darbas, tik ne pdv. Aišku, kad pusiausvirai tinka $dw = 0$ ir, vadinasi, $d(F)_{TV} = 0$. Tas rodo, kad pasiekus pusiausvirą izotermiškai ir prie nuolatinio tūrio, laisva energija pasiekia minimumą. Vadinasi mes čia prieiname prie to paties pusiausviros kriterijaus, apie kurį mes kalbėjome šito paragrafo pradžioje. Jeigu mes turime darbo su kokia nors reakcija prie nuolatinės temperatūros ir, jeigu reakcijos produktų tūris yra toks pat kaip ir reaguojančių medžiagų tūris, tai pasiekus pusiausvirą tokiai reakcijai galioja dėsnis: reaguojančių medžiagų laisva energija yra lygi reakcijos produktų laisvai energijai.

Yra visa eilė reakcijų, kurias galima varyti taip, kad jos atpalaiduoja elektros energiją, o visa šita elektros energija galima lengvai paversti darbu. Elektros energija yra lygi elektrovaromajai jėgai voltais, padauginus iš kulonų skaičiaus, o toksai kulonų skaičius yra sujungtas su medžiagos kiekiu ta prasme,

kad kiekvienas medžiagos gramekvivalentas, sulig Faraday'aus dėsniu, yra sujungtas su F = 96,540 kulonų. Šitas F yra tam tikras elektros vienetas ir vadinasi 1 faradejus. Taigi, jeigu reakcijoje dalyvauja 1 gramekvivalentas medžiagos, tai elektros energija bus lygi EF volt-kulonų arba E volt-faradejų, jeigu mes elektros kiekio vienetui paimsime 1 faradejų. Tokiose sąlygose to ar kito galvaninio elemento elektrovaromoji jėga yra tiesioginis laisvos energijos atmainos matas ir, kadangi pasiekus pusiausvirą ta laisvos energijos atmaina yra lygi nuliui, tai ir elektrovaromoji galvaninio elemento, kuriame pasiekta pusiausvira, jėga yra lygi nuliui. Vadinasi, matuodami galvaninių elementų elektrovaromąją jėgą, kiekvienu momentu galime nustatyti, kaip toli nuo pusiausviros yra sistema.

Jeigu mes bandymo vamzdelyje paimsime vario sulfato tirpalą ir į šitą tirpalą įmesime cinką, tai įvyks reakcija: $Zn + CuSO_4\ aq = Cu + ZnSO_4\ aq$ arba išreiškiant reakciją jonais: $Zn + Cü = Zn + Cu$. Vykstant tokiu būdu reakcijai išsivaduos šilima, kurią galima išmatuoti patalpinus bandymo vamzdelį kalorimetre.

Bet jeigu mes sudarysime Danielio elementą, kitaip sakant, paimsime du tirpalus $ZnSO_4$ ir $CuSO_4$, perskirsime tuos tirpalus diafragma ir įmerksime į pirmąjį tirpalą cinko plokštelę, o į antrąjį tirpalą vario plokštelę, tai tokioje kombinacijoje vyks aukščiau parodyta reakcija, bet tos reakcijos išdava bus ne šilima, o elektros energija, kurią mes visuomet galime paversti darbu, varant, sakysime, su šita energija variklį. Bet kad tas darbas būtų maksimum reikia, kad procesas eitų grįžtamai, o jis eis grįžtamai, jeigu mes su Danielio elemento elektrovaromąja jėga E varysime tokį procesą, kuris turi elektrovaromąją jėgą E-dE, bet priešinga kryptimi. Praktiškai tai vadinas duoti veikti Danielio elementui uždarius jį labai didele varža. Tokiomis sąlygomis Danielio elementas bus visiškai panašus į cilinderį, kuriame grįžtamai ir izotermiškai plečiasi p spaudimo dujos prieš išorinį spaudimą p-dp. Taigi ča vyksta tokia pat reakcija kaip bandymo vamzdely, tiktai be galo mažu greitumu. Jeigu mes uždarysime Danielio elementą trumpa viela (padarysime vadinamąjį „kurcšliusą"), tai viela įkais ir visa elektros energija virs čia šilima ir tada reakcija Danielio elemente nieku nebesiskirs nuo reakcijos bandymo vamzdelyje, nes iš tikrųjų bandymo vamz-

delyje mes turime visą eilę Danielio elementų trumpai uždarytų. Tokiu būdu Danielio elementas yra praktiškas realizavimas tikro termodinaminio proceso dar ir ta prasme, kad jeigu mes pridėsime prie Danielio elemento elektrodų elektrovaromąją jėgą E+dE, bet priešingai atkreiptą kaip Danielio elektrovaromoji jėga, tai mes iš tikrųjų apgręšime procesą, nes dabar vyks reakcija $Zn^{++}+Cu=Zn+Cu^{++}$. Vadinasi, dabar varis iš elektrodo pereis į tirpalą, kitaip sakant ionizuosis, o cinkas iš tirpalo pereis į elektrodą, kitaip sakant deionizuosis. Padarius kurcšliusą Danielio elemente mes greitai pasieksime pusiausvirą:

$$Zn + Cu^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Cu.$$

Praktiškai tokia pusiausvira bus pasiekta tada, kada visas varis variosulfato bus pakeistas cinku (pusiausviroje pasiliks toks mažas kiekis vario tirpale, kad chemijos analitiniais metodais jo jau nebegalima nustatyti). Pasiekus pusiausvirą $E = 0$, vadinasi $(dA)_{TV} = 0$ ir $(dF)_{TV} = 0$.

Tokiu būdu visais tais atvejais, kada mes iš reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų galime sudaryti galvaninę kombinaciją, mes turime labai patogią priemonę laisvos energijos atmainoms sekti ir reakcijos pusiausviros sąlygoms nustatyti.

Grįšime dabar vėl prie lygties $d(U—TS)=—SdT—pdv—dw$. Kadangi $pdv = d(pv) — vdp$, tai $d(U — TS) = — SdT — d(pv) + vdp — dw$ arba $d(U—TS+pv)=—SdT+vdp—dw$. Dydis skliaustuose $U—TS+pv$ ir yra funkcija Φ, kitaip sakant, termodinaminis sistemos potencialas. Taigi $d\Phi = — SdT + vdp — dw$. Bet jeigu reakcija vyksta nuolatine temperatūra ir nuolatiniu spaudimu (vadinasi, keičiantis tūriui), tai $dT = 0$, $dp = 0$ ir $d\Phi = — dw$. Šituo atveju mes kalbame apie termodinaminį potencialą nuolatinės temperatūros ir nuolatinio spaudimo. Vadinasi, šitą funkciją mes galime taikinti skysto vandens ir jo garų pusiausvirai apibrėžti, neužmiršdami tačiau, kad ir šita funkcija tinka tik grįžtamiesiems procesams. Jeigu bus pasiekta pusiausvira, tai $dw = 0$ ir, vadinasi, $(d\Phi)_{Tp} = 0$. Vadinasi, pusiausviroje šita funkcija Φ yra to paties didumo ir 1 gramui skysto vandens ir 1 gramui vandens garų.

Kai yra normalinis atmosferos spaudimas, ledas ir vanduo būna pusiausviroje 0°C temperatūra. Taigi mes čia turime nuolatinės temperatūros ir nuolatinio spaudimo pusiausvirą ir todel

šitai pusiausvirai tinka lygtis: $d\Phi = 0$. Tai reiškia, kad pusiausviroje funkcija Φ 1 gramo ledo yra tokio pat didumo kaip 1 gramo skysto vandens.

Bet ledas ir vanduo gali būti pusiausviroje ir prie nuolatinio tūrio, nes keičiant spaudimą keičiasi pusiausviros temperatūra. Tokiu atveju laisva energija 1 gramo ledo yra tokia pat, kaip ir 1 gramo skysto vandens. Vadinasi $dF = 0$.

Tas pat reikia pasakyti del pusiausviros rombinės ir monoklininės sieros, balto ir pilko alavo. Pusiausvira būna visuomet tada, kada funkcija Φ tos ar kitos komponentos, sakysime sieros, alavo ir pan. pasidaro to paties didumo įvairiose fazėse (kietoje, skystoje, garų fazėje ir pan.). Mes dar turėsime progos susipažinti smulkiau su funkcijos Φ reikšme, kada mums teks kalbėti apie W. Gibbso fazių taisyklę.

Pagaliau susipažinsime dar su Le-Chatelier'o principu, paskelbtu 1884 metais. Kiek vėliau, būtent 1887 metais tas pats principas buvo paskelbtas Brown'o nepriklausomai nuo Le-Chatelier'o. Tasai principas sako, kad bet kuri fizikochemiška sistema pusiausviroje yra konservatinga sistema ta prasme, kad rodo tendencijos pusiausvirai išlaikyti. Bet kuri pusiausvira yra apibrėžta tam tikrais parametrais, t. y. spaudimu, temperatūra, koncentracija ir kt. Le-Chatelier'o principas sako, kad jeigu sistema yra pusiausviroje ir bus keičiamas vienas iš parametrų, tai sistemoje įvyksta tokios atmainos, kurios stengiasi sustabdyti šitą parametro pakeitimą. Aplamai sistema pusiausviroje priešinasi to ar kito parametro pakeitimui. Šitas dėsnis nustatytas pasiremiant bandymais, vadinasi, tai yra empirinis dėsnis ir visiškai nepriklauso nuo to, kaip mes manome apie materijos struktūrą. Šita prasme šitas dėsnis taip pat yra termodinaminis dėsnis. Žinomas rusų fizikas Chvolsonas prieina šitą dėsnį atsirėmęs antrojo termodinamikos dėsnio (žiūr. Chvolsono, Fizikos kurso, III tomo, 474 pusl.).

Paaiškinsime šitą dėsnį keletu pavyzdžių.

Bet kurios dujos, prie tam tikros temperatūros T ir tam tikro spaudimo p, užima tam tikrą tūrį v ir yra sistema pusiausviroje. Pagal Le-Chatelier'o principą pastanga padidinti spaudimą p, kitaip sakant, sumažinti dujų tūrį v, sudarys dujose tokios rūšies atmainų, kurios stengsis padidinti tūrį, vadinasi stengsis pasipriešinti parametro p pakeitimui. Iš tikrųjų, spaudžiant

dujas dujų temperatūra kyla, o temperatūros pakilimas iššauks tūrio padidėjimą kaipo reakciją pastangai tūrį sumažinti.

Kitas pavyzdys iodo molekulės disociacija: $J_2 \rightleftarrows J + J$. Jeigu šita sistema yra pusiausviroje, tai kas bus keliant temperatūrą? Sistema atsakys į tai tokia atmaina, kuri stengsis pažeminti temperatūrą. Vadinasi, sistemoj įvyks atmaina, sujungta su šilimos absorbcija, o tokia atmaina yra iodo molekulės disociacija. Taigi, temperatūros kėlimas varys iodo molekulės disociaciją toliau. Jodo molekulės disociacija yra endoterminė reakcija, t. y. reakcija susijus su šilimos absorbcija. Jeigu disociacija kokios nors medžiagos yra susijus su šilimos atpalaidavimu, tai tokia disociacija bus egzoterminė reakcija ir tokiu atveju, keliant temperatūrą, mes varysime disociaciją atgal. Vadinasi, tokioje sistemoje, keliant temperatūrą eis atmaina, sujungta su šilimos absorbcija, o čia kaip tiktai bus asociacija disociacijos produktų. Šitie sumetimai tinka ne tik disociacijai, bet aplamai bet kurioms endoterminėms ir egzoterminėms reakcijoms, kurios veda į pusiausvirą.

O kas bus, jeigu mes iodo disociacijos atsitikime padidinsime spaudimą p? Sistema atsakys į tai tokia atmaina, kuri stengsis šitą spaudimo padidėjimą anuliuoti. Tokia atmaina kalbamuoju atveju yra tik viena, būtent susijungimas iodo atomų į molekulę, nes tokiomis sąlygomis sistemos tūris sumažės ir tokiu būdu anuliuos spaudimo didėjimą. Tiksliai kalbant, visiškai tas spaudimo padidėjimas nebus anuliuotas. Galų gale spaudimas vis delto šiek tiek bus didesnis, bet jis nebus toks didelis koks būtų, jeigu iodo molekulės disociacija nesumažėtų. Tai tokia bus spaudimo įtaka iodo molekulės disociacijai, kuri disociacija pasižymi tuo, kad sistemos tūris, vykstant disociacijai, didėja, nes iš vienos grammolekulės iodo (iš vieno individumo) susidaro du gramatomai iodo (vadinasi susidaro du individumai). Kada vykstant reakcijai molekulių arba individumų skaičius didėja arba mažėja, tai ir tūris didėja arba mažėja.

Paimsime dabar tokį disociacijos pavyzdį, kur molekulių skaičius ir, vadinasi, tūris nesikeičia. Tokios rūšies yra iodo vandenilio disociacija: $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$. Aišku, kad šituo atsitikimu spaudimo didinimas neatsilieps į disociaciją, nes tūris reaguojančių medžiagų čia yra toks pat kaip ir reakcijos pro-

duktų. Vadinasi, spaudimo padidėjimas šituo atsitikimu sudarys tokią pat atmainą kaip ir dujose, t. y. pakels temperatūrą.

Paimsime dar pavyzdį sotaus tirpalo kokios nors druskos. Tegu tas tirpalas bus kontakte su kieta druska. Tai bus sistema pusiausviroje. Koks bus temperatūros pakilimo efektas? Jeigu druska tirpsta absorbuodama šilimą, tai keliant temperatūrą daugiau druskos pereis į tirpalą, nes tik tokia sistemos atmaina anuliuos temperatūros kilimą. Atvirkščiai, jeigu druska tirpdama atpalaiduoja šilimą, tai pereidama iš tirpalo į kristališką padėtį, druska absorbuos šilimą. Todel šituo atveju keliant temperatūrą dalis druskos iš tirpalo pereis į kietą padėtį.

Panašiai mes galime nustatyti spaudimo įtaką druskos tirpingumui. Jeigu tirpstant druskai tūris mažėja (kitaip sakant didėja, pereinant iš tirpalo į kietą būklę), tai didinant spaudimą daugiau druskos tirps, o mažinant spaudimą mažiau druskos tirps. Jeigu gi tirpstant druskai tūris didėja, tai didinant spaudimą druska kristalizuosis, o mažinant spaudimą tirps.

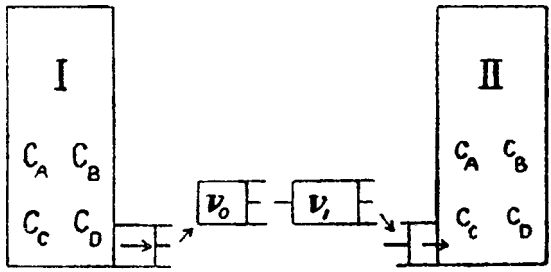
Šitų pavyzdžių užteks Le-Chatelier'o principo reikšmei iliustruoti. Galima sakyti, kad tas principas kartu su Gibbs'o fazių taisykle apima visų fizikochemiškų sistemų pasiausviros padėtį.

5 §. Masių veikimo dėsnis dujinės homogeninės sistemos pusiausvirai termodinamikos atžvilgiu. Van't Hoffo pusiausviros dėžė. Masių veikimo dėsnio nustatymas remiantis entropijos dėsniu. Van't Hoffo maksimum darbo arba izotermos lygtis. Van't Hoffo izochoros lygtis ir tos lygties integravimas. Izochoros taikinimo pavyzdžiai. Izochora entropijos atžvilgiu. Dujinių reakcijų pusiausviros konstanta ir jos pareina nuo spaudimo.

Yra visa eilė reakcijų, kurios neina ligi galo. Kaipo išdava tokių reakcijų susidaro mišinys, kuriame yra ir reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų. Tokio mišinio sudėtis pasilieka nepasikeitus neapribotą laiką, jeigu tik nesikeičia temperatūra. Todel mes kalbame tokiais atvejais apie pusiausvirą. Paimsime medžiagas A ir B. Toms medžiagoms reaguojant susidaro medžiagos C ir D. Bet ir medžiagos C ir D reaguodamos duoda medžiagos A ir B. Taigi mes čia turime dvi reakcijas atkreiptas vieną prieš antrą ir todel tokios reakcijos baigiasi visuomet tuo, kad susidaro mišinys visų keturių medžiagų pusiausviroje. Panašios rūšies reakcijas priimta išreikšti tokia lygtimi: $A + B \rightleftarrows C + D$. Iešmutės čia rodo, kad reakcija tuo pačiu laiku eina ir viena prasme ir antra prasme, vienu žodžiu, kad tai yra grįžtamoji reakcija (chemiškai apgręžiama, bet ne termodinamiškai). Panašios reakcijos reguliuojasi vadinamuoju masių veikimo dėsniu arba veikiančių masių dėsniu, kuris nustatytas empiriškai visos eilės tyrinėtojų ir suformuluotas 1867 metais Skandinavijos fizikochemikų Guldbergo ir Waage. Išreiškiant šitą dėsnį matematiškai, jis atrodys toks: $K = \frac{C_c \times C_D}{C_A \times C_B}$. Čia ženklai C_A, C_B, C_C, C_D rodo reaguojančių medžiagų A ir B ir reakcijos produktų C ir D koncentracijas pusiausviroje, o K vadinasi pusiausviros konstanta ir yra labai charakteringas dydis panašioms reakcijoms. Su kinetiniu šito dėsnio išvedimu ir

su visa eile jo taikinimo pavyzdžių, mes pasipažinsime kitame skyriuje, kuriame užsiimsime aplamai cheminės pusiausviros mokslu. Čia tik nustatysime šitą dėsnį remdamies termodinamika.

Termodinamiškai šitą dėsnį nustatė 1887—1888 metais dujų ir skystoms homogeninėms sistemoms Van't Hoffas. Jo argumentacijoje vaidina svarbų vadmenį vadinamoji pusiausviros dėžė. Tai yra indas arba dėžė, kurio tūris absoliutiškai nesikeičia ir kuriame yra homogeninis dujų mišinys pusiausviroje. Be to, šito indo arba dėžės šonai sudaryti iš puslaidžių membranų, taip kad pro vieną šoną gali prasiskverbti sakysime molekulės medžiagos A, pro kitą šoną molekulės medžiagos B ir t. t.



13 piešinys.

13 piešinys atvaizduoja dvi tokias pusiausviros dėžes I ir II. Ir vienoje ir antroje dėžėje turime medžiagas A, B, C, D pusiausviroje prie tos pačios temperatūros. Bet koncentracijos minėtų medžiagų pusiausviroje vienoje ir antroje dėžėje ne tos pačios, būtent: I dėžėje pusiausviros koncentracijos reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų yra C_A, C_B, C_C, ir C_D ir II dėžėje c_A, c_B, c_C, c_D. Visos ir reaguojančios medžiagos ir reakcijos produktai yra dujinės medžiagos, ir todel pusiausviroje mes turime homogeninį mišinį. Taigi mes čia turime reakciją pusiausviroje: $A + B \rightleftarrows C + D$.

Atliksime dabar su šita sistema tokį grįžtamąjį izoterminį ciklą:

1. išimsime izotermiškai ir grįžtamai iš pusiausviros I dėžės 1 grammolekulę dujų A pro tą dėžės šoną, kuris yra puslaidė membrana medžiagai A. Tegu parcialinis spaudimas medžiagos A I dėžėje bus p_A, o 1 grammolekulės tūris v_A. Išimant nu-

rodytu būdu molekulę bus gautas darbas: $p_A \cdot v_A$ (lygiai kaip išgaravus 1 grammolekulei, kai yra nuolatinis spaudimas p_A);

2. išėmę tokiu būdu molekulę, leisime jai grįžtamai ir izotermiškai išsiplėsti nuo tūrio v_A ligi tūrio v'_A, kitaip sakant, leisime jai išsiplėsti tiek, kad jos spaudimas pasidarytų p'_A, t. y. parcialinis spaudimas tos pačios grammolekulės A pusiausviros II dėžėje. Šita operacija taip pat duos darbą: $\int_{v_A}^{v'_A} pdv$;

3. turėdami dabar grammolekulę A tokio pat parcialinio spaudimo p'_A, kaip tos pačios molekulės parcialinis spaudimas pusiausviros II dėžėje, mes suvarysime šitą grammolekulę į II dėžę pro tos dėžės šoną, kuris yra puslaidė membrana molekulėms A. Dabar mes padarysime darbą molekulės atžvilgiu, kitaip sakant, molekulė atliks neigiamą darbą $-p'_A \cdot v'_A$ (tas pats kaip kondensuojant 1 grammolekulę garų prie nuolatinio spaudimo p'_A).

Taigi mes čia atlikome trijų laipsnių grįžtamąjį izoterminį procesą, perkeldami 1 grammolekulę A iš I dėžės į II dėžę. Šitam procesui tinka lygtis:

$$p_A \cdot v_A + \int_{v_A}^{v'_A} pdv - p'_A v'_A = \int_{p'_A}^{p_A} vdp.$$

Tokiu pat trijų laipsnių grįžtamuoju izoterminiu procesu perkelsime 1 grammolekulę B iš pusiausviros I dėžės į pusiausviros II dėžę. Maksimum atliktas darbas bus: $\int_{p'_B}^{p_B} vdp$.

II dėžėje molekulės A ir B reaguos tarp savęs ir duos molekules C ir D. Taigi trijų laipsnių grįžtamuoju izoterminiu procesu perkelsime iš II dėžės į I dėžę molekules C ir D. Atlikti maksimum darbai bus: $\int_{p_c}^{p'_c} vdp$ ir $\int_{p_D}^{p'_D} vdp$.

I dėžėje molekulės C ir D reaguos tarp savęs ir duos molekules A ir B. Taigi mes tokiu būdu atstatysime pirmykštę padėtį ir abidvi dėžės bus dabar tokioje padėtyje, kokioje jos buvo prieš pradedant ciklą.

Svarbu čia pastebėti, kad grįžtamumo sąlygos bus išpildytos tiktada,kadaatliekant virš nurodytas operacijas nebus pakeistos pusiausviros sąlygos nei vienoje nei antroje dėžėje. Jeigu atlikti procesą taip kaip čia aprašyta, tai aišku, kad tos sąlygos keisis ir grįžtamumo nebus. Faktiškai grįžtamumas bus tik tada, kada visos aukščiau nurodytos operacijos bus atliekamos tuo pačiu laiku, vadinasi tuo pačiu laiku bus išimamos molekulės A ir B iš I dėžės ir bus įvaromos į II dėžę, o molekulės C ir D bus išimamos iš dėžės II ir įvaromos į dėže I, ir tuopačiu laiku bus atliekama reikalingos ekspansijos ir kompresijos. Tai ir būtų tikras termodinaminis grįžtamasis procesas ir tik aiškumo dėliai mes šitą procesą išdėstėme atskirais etapais.

Kadangi mūsų grįžtamasis ciklas izoterminis, tai pagal II termodinamikos dėsnį, algebrinė suma visų atliktų darbų bus lygi nuliui. Vadinasi,

$$\int_{p'_A}^{p_A} v_A\,dp + \int_{p'_B}^{p_B} v_B\,dp + \int_{p_C}^{p'_C} v_C\,dp + \int_{p_D}^{p'_D} v_D\,dp = 0.$$

Kadangi mes čia turime darbo su dujomis, tai galima taikinti dujų dėsnius, vadinasi galima parašyti:

$$v_A p_A = RT,\ v_B p_B = RT \text{ ir tt. arba } v_A = \frac{RT}{p_A},\ v_B = \frac{RT}{p_B} \text{ ir tt.}$$

Taigi darbo lygtis dabar atrodys tokia:

$$RT\int_{p'_A}^{p_A}\frac{dp}{p_A} + RT\int_{p'_B}^{p_B}\frac{dp}{p_B} + RT\int_{p_C}^{p'_C}\frac{dp}{p_C} + RT\int_{p_D}^{p'_D}\frac{dp}{p_D} = 0 \text{ arba}$$

$$RT\ln\frac{p_A}{p'_A} + RT\ln\frac{p_B}{p'_B} + RT\ln\frac{p'_C}{p_C} + RT\ln\frac{p'_D}{p_D} = 0.$$

Bet $p_A = C_A RT,\ p_B = C_B RT,\ p'_C = c_A RT,\ p'_B = c_B RT$ ir tt.

$$\text{Todel } RT\ln\frac{C_A}{c_A} + RT\ln\frac{C_B}{c_B} + RT\ln\frac{c_C}{C_C} + RT\ln\frac{c_D}{C_D} = 0.$$

Iš čia teka (atlikus reikalingus sutrumpinimus):

$$\ln C_A + \ln C_B - \ln C_C - \ln C_D = \ln c_A + \ln c_B - \ln c_C - \ln c_D$$

$$\text{arba } \ln\frac{C_A \times C_B}{C_C \times C_D} = \ln\frac{c_A \times c_B}{c_C \times c_D} \text{ arba } \frac{C_A \times C_B}{C_C \times C_D} = \frac{c_A \times c_B}{c_C \times c_D}.$$

Bet tas rodo, kad pasiekus kalbamajai reakcijai pusiausvirą, reaguojančių medžiagų koncentracijų sandaugos ir reakcijos produktų koncentracijų sandaugos santykis yra pastovus dydis. Priimta laikyti reakcijos pusiausviros konstanta K atvirkščią dydį, būtent reakcijos produktų koncentracijų sandaugos ir reaguojančių medžiagų koncentracijų sandaugos santykį. Taigi $\frac{C_C \times C_D}{C_A \times C_B} = K = \frac{c_C \times c_D}{c_A \times c_B}$. Taip ir buvo suformuluotas masių veikimo dėsnis Guldbergo ir Waage.

Mes jau ne kartą esame pabrėžę, kad termodinaminiai išvedžiojimai visiškai nepriklauso nuo mūsų pažiūrų į materijos struktūrą, vadinasi, nepriklauso nuo molekulatomistinės hipotezės. Išvesdami masių veikimo dėsnį, operavome grammolekulėmis del dalyko suprastinimo... Bet mes galėjome atlikti nurodytus viršuj trijų laipsnių grįžtamuosius izoterminius procesus, sakysime, su be galo mažais medžiagos kiekiais dx gramų. Tada darbas kiekvieno iš tokių procesų, apskaitytas 1 gramui medžiagos, būtų buvęs $\int_{p'}^{p} vdp = \frac{dA}{dX}$. Bet ir šitam reiškiniui mes galime taikinti dujų dėsnius, todel, kad mes turime darbo su reakcijomis dujų būklėje ir todel, integruodami, gausime tokius pat reiškinius darbui, tiktai konstanta bus ne R, o kita, ir be to kiekviena dujų rūšis turės savo konstantą, nes R yra bendra konstanta visoms dujoms, kada tos dujos imamos grammolekulėmis.

Masių veikimo dėsniui išvesti mes pasinaudojome paprasčiausia reakcija $A + B \rightleftarrows C + D$. Čia mes turime stechiometrinę lygtį, kurioje kiekviena medžiaga dalyvauja viena grammolekule. Bet jeigu įvairios medžiagos dalyvauja reakcijoj įvairiais molekulių skaičiais, tai aplamai mes turėsime tokią stechiometrinę lygtį reakcijai $n_1A + n_2B \rightleftarrows n_3C + n_4D$. Atliekant aukščiau nurodytus trijų laipsnių izoterminius grįžtamuosius procesus, čia medžiagai A reikės paimti n_1 grammolekulių, medžiagai B n_2 grammolekulių, medžiagai C n_3 grammolekulių ir medžiagai D n_4 grammolekulių, ir todel, maksimum darbas kiekvieno iš tokių trijų laipsnių procesų bus išreikštas aplamai integralu: $n\int_{p'}^{p} vdp = nRT\ln\frac{p}{p'} = nRT\ln\frac{C}{c}$. Sudedant visus tokius inte-

gralus ir atlikus reikalingus sutrumpinimus mes gausime:

$$\frac{C_C^{n_3} \times C_D^{n_4}}{C_A^{n_1} \times C_B^{n_2}} = \frac{c_C^{n_3} \times c_D^{n_4}}{c_A^{n_1} \times c_B^{n_2}} = K.$$

Kadangi osmotiniam labai skystų tirpalų spaudimui tinka dujų dėsniai, tai visą aukščiau išdėstytą argumentaciją galima taikinti ir silpniems tirpalams. Visas skirtumas bus tik tas, kad dabar vieton dujų spaudimo figūruos osmotinis spaudimas. Tokiu būdu mes įrodysime, kad masių veikimo dėsnis tinka ir skystiems tirpalams.

Bet masių veikimo dėsnis tinka ir heterogeninėms sistemoms, pavyzdžiui disociacijai $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$. Dalykas tas, kad kiekviena kieta arba skysta medžiaga pasižymi tam tikru kad ir be galo mažu sočių garų spaudimu. Taigi kietas karbonatas $CaCO_3$ ir kietas kalkis CaO, taip sakant, sublimuoja ir duoda sočius garus nors ir be galo mažam kieky. Todel mes galime sekti šitą disociacijos reakciją homogeniniame, garų ir dujų mišiny ir todel visa tai, kas anksčiau įrodyta kalbant apie tokį homogeninį mišinį pasilieka galioje ir čionai. Vadinasi,

$$\frac{p_{CO_2} \cdot p_{CaO}}{p_{CaCO_3}} = \frac{C_{CO_2} \cdot C_{CaO}}{C_{CaCO_3}} = K.$$

Čionai p rodo parcialinius atatinkamų medžiagų garų spaudimus, o C rodo atatinkamas tų garų koncentracijas. Bet kai yra mišiny kietos medžiagos $CaCO_3$ ir CaO, jų sočių garų spaudimas nesikeičiant temperatūrai yra pastovus. Vadinasi, $p_{CaCO_3} = \text{const.}$, $p_{CaO} = \text{const.}$ arba $C_{CaCO_3} = \text{const.}$, $C_{CaO} = \text{const.}$ Todel šitai disociacijai masių veikimo dėsnis atrodo toks: $p_{CO_2} = \text{const.}$ arba $C_{CO_2} = K$. Žodžiu, prie bet kurios temperatūros T, disociacijos spaudimas CO_2 yra pastovus dydis, ir todel šita disociacija visais atžvilgiais primena skystimo garavimą, arba kieto kūno sublimaciją, nes ir kietos fazės ir garų arba skystos fazės ir garų pusiausvira charakterizuojasi nuolatiniu sočių garų spaudimu nesikeičiant temperatūrai.

Grįšime vėl prie grįžtamosios reakcijos dujų būklėje $A + B \rightleftarrows C + D$ ir parodysime, kad masių veikimo dėsnis tiesiai išplaukia iš entropijos dėsnio taikinimo šitai reakcijai. Pažymėsime visos šitos sistemos pusiausviroje entropiją ženklu S. Mes jau anksčiau matėme, kad entropija yra adityvi funkcija ir

todel pažymėję entropijas atskirų sistemos dalyvių iš eilės ženklais S_A, S_B, S_C, S_D mes turėsime tokią lygtį:

$$S = S_A + S_B + S_C + S_D.$$

Pasiekus sistemai pusiausvirą, entropija pasieks maksimumą. Vadinasi, jeigu mes pusiausviroje be galo mažus kiekius medžiagų A ir B paversime be galo mažais kiekiais medžiagų C ir D, tai suma visų entropijos atmainų bus lygi nuliui. Vadinasi $\delta S = O$. Darydami pažymėtą čia be galo mažą pakeitimą, turėsime entropijos sumažėjimą medžiagų A ir B ir entropijos padidėjimą medžiagų C ir D. Taigi visa sistemos entropijos atmaina bus čia $-\delta S_A - \delta S_B + \delta S_C + \delta S_D$ ir šita atmaina turi būti lygi nuliui.

Mes čia turime darbo su dujinėmis medžiagomis ir todel entropija bet kurios iš tų medžiagų, sakysime entropija medžiagos A, galima išreikšti žinoma jau mums lygtimi:

$$S_A = C_{VA} \ln T + R \ln V_A + S_O$$

$$\text{arba } S_A = C_{VA} \ln T - R \ln C_A + S_O.$$

(paskutinę lygtį mes gausime pakeitę tūrį V atvirkščiu dydžiu koncentracija C, nes jeigu mes turime 1 grammolekulę dujų tūryje V, tai koncentracija $C = \frac{1}{V}$ arba $V = \frac{1}{C}$). Šitoje lygtyje C_{VA} rodo lyginamąją dujų A šilimą nuolatinio tūrio, V_A, kaip jau pasakyta, rodo vienos grammolekulės tūrį, C_A koncentraciją, o S_o yra integracijos konstanta. Panašias lygtis mes galime parašyti medžiagų B, C ir D entropijoms. Diferenciuodami šitą lygtį mes gausime:

$$\delta S_A = \delta\ (C_{VA} \ln T) - \delta(R \ln C_A) + \delta S_O.$$

Kadangi lyginamoji šilima nuolatinio tūrio C_{VA} yra pastovus dydis ir temperatūra T čia taip pat pastovi, tai $\delta\ (C_{VA} \ln T) = O$. Taip pat $\delta S_o = O$, nes S_o yra integracijos konstanta. Taigi $\delta S_A = -R\delta \ln C_A$ arba $-\delta S_A = +R\delta \ln C_A$.

Tais pačiais sumetimais mes gausime: $-\delta S_B = +R\delta \ln C_B$, $+\delta S_C = -R\delta \ln C_C$ ir $+\delta S_D = -R\delta \ln C_D$.

Taigi įvykus be galo mažai medžiaginei pakaitai sistemoje $A + B \rightleftarrows C + D$ entropijos atmaina bus:

$$O = R\delta \ln C_A + R\delta \ln C_B - R\delta \ln C_C - R\delta \ln C_D,$$

$$\text{arba } O = \delta \ln C_A + \delta \ln C_B - \delta \ln C_C - \delta \ln C_D,$$

$$\text{arba } \delta \ln \frac{C_A \times C_B}{C_C \times C_D} = O \text{ arba } \ln \frac{C_A \times C_B}{C_C \times C_D} = \text{const., arba}$$

$$\frac{C_A \times C_B}{C_C \times C_D} = \text{const., arba } \frac{C_C \times C_D}{C_A \times C_B} = \text{const.} = K.$$

Šita pusiausviros konstanta K, kaip parodė Van't Hoffas, įeina į reiškinį maksimum darbo, kurį galima gauti atliekant reakciją homogeniniame mišinyje. Kadangi vykstant reakcijai grįžtamai ir izotermiškai, gautas maksimum darbas yra lygus laisvos energijos atmainai, tai šitas darbas yra tikras cheminio gimininguмo sistemos matas. Vadinasi, pusiausviros konstanta K yra susijus su cheminiu sistemos gimininguмu.

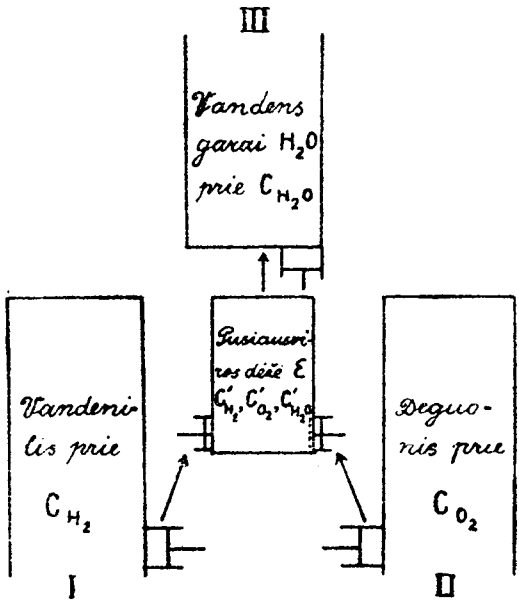
Maksimum darbo lygtis, kurioje figūruoja pusiausviros konstanta K, vadinasi Van't Hoffo izoterma. Atkartosime čionai Van't Hoffo termodinaminę argumentaciją šitai lygčiai nustatyti, pasinaudodami reakcija: $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$, kitaip sakant, nustatysime maksimum darbo lygtį reakcijai vandens susidarymo iš vandenilio ir deguonio, imdami stechiometriškus santykius.

14 piešinys atvaizduoja Van't Hoffo termodinaminę aparatūrą. Mes čia visų pirma turime tris be galo didelius rezervuarus. I rezervuare turime vandenilį bet kurios koncentracijos C_{H_2}, II rezervuare turime deguonį bet kurios koncentracijos C_{O_2} ir, III rezervuare turime vandens garus bet kurios koncentracijos C_{H_2O}. Be šitų trijų rezervuarų mes turime Van't Hoffo pusiausviros dėžę E, kurioje yra vandenilio, deguonio ir vandens garų mišinys pusiausviroje. Pažymėsime šito mišinio dalyvių pusiausviros koncentraciją iš eilės ženklais C'_{H_2}, C'_{O_2} ir C'_{H_2O}. Pusiausviros dėžė atatinkamais cilinderiais sujungta su rezervuarais ir tos pusiausviros dėžės vienas šonas yra puslaidė diafragma vandenilio molekulėms, antras šonas puslaidė diafragma deguonio molekulėms ir trečias šonas puslaidė diafragma vandens garų molekulėms. Pusiausviros dėžė ir visi trys rezervuarai yra tos pačios temperatūros T.

Atatinkamo cilinderio ir stūmeklio pagalba išimsime iš I rezervuaro dvi grammolekules vandenilio ir grįžtamai ir izotermiškai perkelsime jas į pusiausviros dėžę, kitaip sakant, atliksime su *2* gramais vandenilio grįžtamąjį izoterminį procesą. Kad

procesas būtų grįžtamasis ir reikia turėti be galo didelį vandenilio rezervuarą, nes išėmus iš tokio be galo didelio rezervuaro 2 grammolekules vandenilio, vandenilio koncentracija tame rezervuare pasikeis be galo mažai. Tas pats reikia pasakyti ir apie kitus rezervuarus.

Atlikę aukščiau nurodytą trijų laipsnių grįžtamąjį izoterminį procesą, gausime maksimum darbą $2\int_{p'_{H_2}}^{p_{H_2}} vdp$ arba taikinant dujų



14 piešinys.

dėsnius $2RT\ln\frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}}$. Čia p_{H_2} rodo vandenilio spaudimą I rezervuare, o p'_{H_2} rodo parcialinį vandenilio spaudimą pusiausviros dėžėje E. Kadangi $p_{H_2} = C_{H_2}RT$ ir $p'_{H_2} = C'_{H_2}RT$, tai maksimum darbas gali būti išreikštas ir taip: $2RT\ln\frac{C_{H_2}}{C'_{H_2}}$.

Tokiu pat būdu išimsime iš II rezervuaro 1 grammolekulę deguonio ir perkelsime ją į pusiausviros dėžę. Gautas maksimum darbas bus čionai: $RT\ln\frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}} = RT\ln\frac{C_{O_2}}{C'_{O_2}}$. Čia p_{O_2} ir C_{O_2} rodo spau-

dimą ir koncentraciją deguonio II rezervuare, o p'_{O_2} ir C'_{O_2} — parcialinį spaudimą ir koncentraciją deguonio pusiausviros dėžėje E.

Pusiausviros dėžėje dvi grammolekulės vandenilio reaguos su 1 grammolekule deguonio ir duos dvi grammolekules vandens garų. Taigi, kad pusiausvira nepasikeistų, išimsime iš pusiausviros dėžės pro atatinkamą tos dėžės puslaidį šoną dvi grammolekules vandens garų, ir perkelsime jas į III rezervuarą. Dabar gautas maksimum darbas bus:

$$2\int_{p_{H_2O}}^{p'_{H_2O}} v\,dp = 2\,RT\ln\frac{p'_{H_2O}}{p_{H_2O}} = 2\,RT\ln\frac{C'_{H_2O}}{C_{H_2O}}.$$

Čia p'_{H_2O} ir C'_{H_2O} yra parcialinis vandens garų spaudimas ir jų koncentracija pusiausviros dėžėje, o p_{H_2O} ir C_{H_2O} — vandens garų spaudimas ir jų koncentracija III rezervuare. Kadangi tas rezervuaras be galo didelis, tai perkėlimas 2 grammolekulių vandens garų į jį be galo mažai pakeis tame rezervuare vandens garų koncentraciją, ir todel atlikę šitą paskutinį trijų laipsnių grįžtamąjį ir izoterminį procesą, sujungsime 2 grammolekules vandenilio su 1 grammolekule deguonio ir gausime tokį maksimum darbą:

$$A = 2RT\ln\frac{C_{H_2}}{C'_{H_2}} + RT\ln\frac{C_{O_2}}{C'_{O_2}} + 2\,RT\ln\frac{C'_{H_2O}}{C_{H_2O}} \text{ arba}$$

$$A = RT(\ln C^2_{H_2} - \ln C'^2_{H_2} + \ln C_{O_2} - \ln C'_{O_2} + \ln C'^2_{H_2O} - \ln C^2_{H_2O})$$

arba sutrumpinus: $A = RT\left(\ln\frac{C'^2_{H_2O}}{C'^2_{H_2}\cdot C'_{O_2}} - \ln\frac{C^2_{H_2O}}{C^2_{H_2}\cdot C_{O_2}}\right)$. Bet $\frac{C'^2_{H_2O}}{C'^2_{H_2}\cdot C'_{O_2}} =$

$= K =$ pusiausviros konstanta kalbamos reakcijos. O vieton $-\ln\frac{C^2_{H_2O}}{C^2_{H_2}\cdot C_{O_2}}$ galima parašyti — $(2\ln C_{H_2O} - 2\ln C_{H_2} - \ln C_{O_2})$ arba $\Sigma n \ln C$ (tai yra suma koncentracijų logaritmų atatinkamuose laipsniuose). Tokiu būdu maksimum darbas kalbamos reakcijos bus: $A = RT(\ln K - \Sigma n \ln C)$. Tai yra darbas, kuris galima gauti iš reakcijos $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$, paėmus bet kurias koncentracijas C dalyvaujančių reakcijoje medžiagų, ir leidžiant vykti reakcijai ligi bus pasiekta pusiausvira, kurioje dalyvaujančių reakcijoj medžiagų koncentracijos bus išreikštos ženklais C'.

Paimsime dabar bendrą pavyzdį reakcijos, kuri baigiasi pusiausvira:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \cdots$$

Ir čia mes galime įsivaizduoti sau visą eilę be galo didelio tūrio indų su medžiagomis $A_1, A_2 \ldots A'_1, A'_2 \ldots$ (tiek tokių indų, kiek yra dalyvaujančių reakcijoje medžiagų) su bet kuriomis tų medžiagų koncentracijomis C, ir Van't Hoffo pusiausviros dėžę su visomis tomis medžiagomis pusiausviroje koncentracijų C′ (vadinasi koncentracijų iš eilės $C'_{A_1}, C'_{A_2} \cdots C'_{A'_1}, C'_{A'_2} \cdots$) ir dabar iš eilės su tomis medžiagomis atliekamos aukščiau aprašytos operacijos, t. y. atliekamas perėjimas nuo sauvališkai paimtų koncentracijų $C_{A_1}, C_{A_2} \cdots$ į pusiausviros koncentracijas C′ ir nuo pusiausviros koncentracijų $C'_{A'_1} C'_{A'_2} \cdots$ į koncentracijas $C_{A'_1}, C_{A'_2} \cdots$ Tokiomis sąlygomis gaunama maksimum darbas: $A = RT\,(\ln K - \Sigma\, n \ln C)$. (Čia K yra reakcijos pusiausviros konstanta, o $\Sigma\, n \ln C = \ln \frac{C^{n'_1}_{A'_1} \cdot C^{n'_2}_{A'_2} \cdots}{C^{n_1}_{A_1} \cdot C^{n_2}_{A_2} \cdots}$).

Išvesta lygtis vadinasi Van't Hoffo izotermos lygtis arba maksimum darbo lygtis. Ji įgalina mus apskaityti maksimum darbą, kitaip sakant chemišką reakcijos gimiringumą, remiantis bet kuriomis reaguojančių medžiagų koncentracijomis ir leidžiant reakcijai vykti kol bus pasiekta pusiausvira, t. y. kol nusistatys reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų pusiausviros koncentracijos. Vadinasi, norint apskaityti maksimum darbas arba reakcijos chemiškas gimiringumas, reikia žinoti du dalyku: 1. reakcijos pusiausviros konstanta K, ir 2. dalyvaujančių reakcijoje medžiagų (t. y. reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų) pradžios koncentracijos. Jeigu tas pradžios koncentracijas parinkti taip, kad jos būtų normalinės, t. y. lygios vienetui (kiekvienos medžiagos 1 grammolekulė 1 litrui), tai tada $\Sigma\, n \ln C = \Sigma\, n \ln 1 = 0$ ir $A = RT \ln K$. Vadinasi, šituo atsitikimu cheminį gimiringumą arba maksimum darbą galima išreikšti vien tik su pagalba pusiausviros konstantos K.

Apie didelę reikšmę šitos izotermos lygties, nagrinėjant cheminį įvairių reakcijų gimiringumą, ir apskaitant tų reakcijų elektrovaromąją jėgą, pakalbėsime smulkiau paskutiniame šio veikalo straipsnyje ir ten duosime keletą šitos lygties taikinimo pavyzdžių. Dabar tik užsiimsime klausimu, kaip pareina pusiau-

sviros konstanta K nuo temperatūros. Šitą klausimą kaip tiktai galima išspręsti remiantis Van't Hoffo izotermos lygtimi:

$$A = RT(\ln K - \Sigma n \ln C) \quad (1).$$

Diferencijuodami šitą lygtį iš atžvilgio į temperatūrą, gausime:

$dA = RdT \ln K + RTd \ln K - RdT \Sigma n \ln C - RTd(\Sigma n \ln C)$.

Bet ženklu C pažymėtos pradžios koncentracijos. Vadinasi, ženklu C pažymėti tam tikri fiksuoti dydžiai. Todėl

$$d(\Sigma n \ln C) = 0 \text{ ir } RTd(\Sigma n \ln C) = 0.$$

Taigi $dA = RdT \ln K + RTd \ln K - RdT \Sigma n \ln C$;

arba $\frac{dA}{dT} = R \ln K + RT \frac{d \ln K}{dT} - R\Sigma n \ln C$ (2).

O iš (1) lygties teka: $\frac{A}{T} = R \ln K - R\Sigma n \ln C$ (3).

Atsižvelgus į tai (2) lygtis gaus tokią formą:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A}{T} + RT \frac{d \ln K}{dT} \quad (4),$$

arba padauginus abidvi tos lygties puses iš T:

$$T \frac{dA}{dT} = A + RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \quad (4).$$

Remdamies Gibbso-Helmholtzo lygtimi mes turime: $A - U = T\left(\frac{dA}{dT}\right)$. Atsižvelgiant į tai (4) lygtis atrodys tokia: $A - U = A + RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$ arba $-U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$ (5), iš kur teka $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}$ (5). Šita lygtis tinka reakcijoms ir homogeninėse ir heterogeninėse sistemose, jeigu tik tos reakcijos veda į pusiausvirą ir charakterizuojasi tam tikra konstanta K. Čia U yra visos sistemos arba vidaus energijos atmaina. Kada vykstant reakcijai sistemos tūris nesikeičia arba keičiasi labai mažai, tai šitas dydis yra lygus reakcijos šilimos efektui Q_v, kuris imamas su ženklu +, kada šilima vykstant reakcijai absorbuojama ir su ženklu —, kada šilima vykstant reakcijai atiduodama arba atpalaiduojama. Vadinasi, $U = -Q_v$ ir $-U = +Q_v$. Taigi

$$\frac{d \ln K}{dT} = +\frac{Q_v}{RT^2} \quad (6).$$

Šita lygtis taip pat išvesta, kaip čia mūsų parodyta, Van't Hoffo ir vadinasi izochoros lygtis. Ji leidžia apskaityti, kaip keičiasi

pusiausviros konstanta su temperatūra, jeigu žinoma reakcijos šilima Q_v, t. y. tokios reakcijos arba tokių reakcijų, prie kurių sistemos tūris labai mažai keičiasi.

Šitą izochoros lygtį galima išvesti remiantis ir sistemos entropijos atmainomis. Paimsime vėl reakciją dujų būklėje $A + B \rightleftarrows C + D$ ir, kada ta reakcija pasieks pusiausvirą, padarysime apčiuopiamą realų sistemos pakeitimą, bet grįžtamai ir izotermiškai, sakysime, grįžtamai ir izotermiškai leisime reaguoti 1 grammolekulei A ir 1 grammolekulei B taip, kad susidarytų grammolekulės C ir D. Šita medžiaginė atmaina bus, sakysime, susijus su šilimos absorbcija Q_p (čia šilimos efektas imamas su ženklu p todel, kad dujų reakcija varoma taip, kad spaudimas p nesikeičia; taigi Q_p yra nuolatinio spaudimo reakcijos šilima, vadinasi, keičiantis tūriui). Jeigu reakcija vyksta prie nuolatinės temperatūros T ir absorbuojama šilima Q_p, tai su nurodyta sistemos medžiagine atmaina bus susijus apčiuopiama sistemos entropijos atmaina $\frac{Q_p}{T}$. Bet šita entropijos atmaina yra lygi sumai entropijos atmainų atskirų reakcijų dalyvių. Taigi $\frac{Q_p}{T} = -S_A - S_B + S_C + S_D$. Čia S_A, S_C ir t. t. yra entropijos atmainos medžiagų A, B, C ir D. Kadangi medžiagų A ir B kiekis mažėja, tai jų entropijos atmainos imamos su ženklu —, o medžiagų C ir D entropijos atmainos imamos su ženklu + todel, kad kiekis tų medžiagų didėja.

Bet $S_A = C_{VA} \ln T - R \ln C_A + S_0$. Panašias lygtis mes galime parašyti entropijos atmainoms ir medžiagų B, C ir D. Atsižvelgdami į šitas lygtis mes gausime:

$$\frac{Q_p}{T} = (C_{VC} + C_{VD} - C_{VA} - C_{VB}) \ln T + R \ln C_A + R \ln C_B - R \ln C_C - R \ln C_D + \Sigma S_0$$

arba $$(C_{VC} + C_{VD} - C_{VA} - C_{VB}) \ln T - R \ln \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} + \Sigma S_0 = \frac{Q_p}{T}$$

arba $$\ln \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} = -\frac{Q_p}{RT} + \frac{\Sigma C_v}{R} \ln T + \frac{\Sigma S_0}{R} \quad (7)$$

(Čia ΣS_0 yra suma visų entropijos lygties integracijos kon-

stantų, o ΣC_v — algebrinė suma visų dalyvaujančių reakcijoje medžiagų lyginamųjų šilimų nuolatinio tūrio).

Atsižvelgdami į tai, kad $\frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} = K$ ir diferencijuodami lygtį (7) temperatūros atžvilgiu T, gausime:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Qp}{RT^2} - \frac{1}{RT}\frac{dQ_p}{dT} + \frac{\Sigma C_v}{RT} + \frac{\ln T}{R}\frac{d\Sigma C_v}{dT}$$

Bet $\frac{d\Sigma C_v}{dT} = 0$, nes dujų lyginamoji šilima nuolatinio tūrio nepareina nuo temperatūros. Taigi

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2} - \frac{1}{RT}\frac{dQ_p}{dT} + \frac{\Sigma C_v}{RT} \quad (8).$$

Anksčiau išvesta Kirchhofo lygtis rodo, kaip keičiasi reakcijos šilima keičiantis temperatūrai. Iš Kirchhofo lygties išplaukia:

$$\frac{dQ_p}{dT} = \Sigma C_p = \Sigma(C_v + R).$$

Atsižvelgdami į tai mes galime (8) lygtį parašyti taip:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2} - \frac{1}{RT}\Sigma (C_v + R) + \frac{\Sigma C_v}{RT} =$$

$$= \frac{Q_p}{RT^2} - \frac{\Sigma C_v}{RT} - \frac{\Sigma R}{RT} + \frac{\Sigma C_v}{RT} = \frac{Q_p}{RT^2} - \frac{\Sigma R}{RT} = \frac{Q_p - \Sigma RT}{RT^2}.$$

Bet $Q_p - \Sigma RT = Q_v$. Taigi $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$.

Tai ir yra Van't Hoffo izochora.

Nesunku matyti, kad ta Van't Hoffo izochora yra ne kas kita, kaip matematiškai išreikštas, remiantis termodinamikos dėsniais, Le Chatelier'o principas. Iš tikrųjų, paimsime tokį atsitikimą, kada temperatūros pakilimas didina kiekius reakcijos produktų, kaip tai dažniausiai būna, kada mes turime darbo su disociacija. Kadangi pusiausviros konstanta K yra santykis reakcijos produktų ir reaguojančių medžiagų koncentracijų atatinkamuose laipsniuose, tai tokiais atvejais kylant temperatūrai auga ir konstanta K ir, vadinasi, $\frac{d \ln K}{dT}$ bus teigiamas dydis. Tas rodo, kad $-\frac{U}{RT^2}$ taip pat bus teigiamas dydis, kitaip sakant $-U$ bus

teigiamas dydis. Bet U mes sutarėme laikyti visos energijos mažėjimu. Todel — U bus visos energijos didėjimas. Vadinasi, tokiais atvejais šilima bus absorbuojama prie nuolatinio tūrio. Bet tai kaip tiktai ir tvirtina Le Chatelier'o principas, kaip mes jau anksčiau matėme.

Duosime dabar keletą pavyzdžių Van't Hoffo izochorai taikinti. Visų pirma diferencinės lygties formoje mes galime pasinaudoti izochora, kad surastume medžiagos molekulinį svorį remiantis tos medžiagos tirpingumu prie dviejų skirtingų temperatūrų, ir jos tirpimo šilimą.

Jeigu mes turime sotų tirpalą medžiagos A kontakte su ta medžiaga A kietoje formoje, tai mes turime heterogeninę pusiausvirą tokios reakcijos: $A_{kietas} \rightleftarrows A_{skystas}$. Taikinant šitai reakcijai masių veikimo dėsnį, turėsime: $K = \frac{C_{A\ skystas}}{C_{A\ kietas}}$. Bet $C_{A\ skystas} = S =$ medžiagos tirpingumas; o $C_{A\ kietas}$ yra pastovus dydis, nes koncentracija kondensuotų sistemų labai mažai pareina nuo temperatūros ir nuo spaudimo. Taigi temperatūra T kalbamai heterogeninei pusiausvirai tinka lygtis $S = K$. Taikindami Van't Hoffo izochorą mes gausime:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{d\ln S}{dT} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dS}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$$

Čia Q_v yra molekulinė medžiagos tirpimo šilima, t. y. ta šilima, kuri absorbuojama (arba atpalaiduojama, tada $-Q_v$) tirpstant 1 grammolekulei medžiagos tam tikrame vandens tūryje. Taigi dabar aišku, kad Van't Hoffo izochora įgalina mus apskaityti molekulinę medžiagos tirpimo šilimą Q_v, jeigu mes žinome medžiagos tirpingumą S T temperatūra ir jeigu žinome dydį $\frac{dS}{dT}$, t. y. žinome, kaip keičiasi tirpingumas su temperatūra. Šitą mes galime nustatyti eksperimentu, nustatant tirpingumą S_1 T_1 temperatūra ir S_2 T_2 temperatūra. Iš čia $\frac{dS}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{T_2 - T_1}$. Be to, atskiru kalorimetriniu eksperimentu mes galime išmatuoti tirpimo šilimą, sakysime, tirpindami x gramų medžiagos tam tikrame vandens tūryje. Iš čia mes apskaitysime tirpimo šilimą 1 gramo medžiagos ir apskaitę iš izochoros molekulinę tirpimo šilimą surasime medžiagos molekulinį svorį.

Van't Hoff'as duoda tokį pavyzdį (Van't Hoff, Theoretische Chemie): gintaro rūkšties $COOH.CH_2.CH_2.COOH$ tirpingumas 0° temperatūra yra 2,88 gramai ir 8,5° temperatūra — 4,22 gramų skaitant 100 gr. vandens. Taigi $\frac{1}{S}\cdot\frac{dS}{dT}=\frac{Q_v}{RT^2}$ arba

$$Q_v=\frac{dS}{dT}\cdot\frac{RT^2}{S}=\frac{4.22-2,88}{8,5}\cdot\frac{2\cdot 273^2}{2,88}=6830 \text{ kalorijų.}$$

Atskiru kalorimetriniu eksperimentu nustatyta, kad tirpinant 1 gramą gintaro rūkšties 100 gr. vandens absorbuojama 55 kalorijos šilimos. Vadinasi gintaro rūkšties molekulinis svoris yra: $\frac{6830}{55}=124$, o iš formulės tasai svoris turi būti 118. Skirtumas apie 5% todel, kad ir tirpingumo matavimai ir tirpimo šilimos matavimai yra ypatingai keblios operacijos ir didesnės klaidos neišvengiamos.

Bet diferencinės lygties formoje izochora mažai naudinga. Daug dažniau ji taikoma integruotoje formoje.

Lygtis $\frac{d\ln K}{dT}=\frac{Q_v}{RT^2}$ už vis prasčiau integruojama laikant reakcijos šilimą Q_v nepriklausoma nuo temperatūros. Tokia pažiūra atatinka tikrenybę ta prasme, kad daugumos cheminių reakcijų šilimos efektas, neperdidelėse temperatūros ribose, labai mažai keičiasi. Taigi praktiškai galima laikyti, kad nedidelėse temperatūros ribose reakcijos šilima yra pastovus dydis. Priimant tai ir integruojant izochoros lygtį gausime: $\ln K=-\frac{Q_v}{RT}+C$. Integravimo konstantai C eliminuoti mes rašome integruotą lygtį dviem temperatūrom T_1 ir T_2: $\ln K_1=-\frac{Q_v}{RT_1}+C$ ir $\ln K_2=-\frac{Q_v}{RT_2}+C$, ir atimdami nuo antrosios lygties pirmąją lygtį gauname:

$$\ln K_2-\ln K_1=\frac{Q_v}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right).$$

Šitoje formoje Van't Hoffo izochora dažniausiai ir taikoma chemijos reakcijoms nagrinėti. Duosime čia porą pavyzdžių tokio taikinimo.

Paimsime reakciją $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$. Tai yra disociacija, kuri baigiasi pusiausvira. Šita pusiausvira charakterizuojasi tam tikra pusiausviros konstanta $K = \frac{C^2_{NO_2}}{C_{N_2O_4}}$, kuri pareina nuo temperatūros ir, būtent, kylant temperatūrai auga. Matuojant prie įvairių temperatūrų pusiausviros mišinio tankumą, galima nustatyti reakcijos dalyvių koncentracijas arba parcialinius spaudimus, ir tokiu būdu surasti pusiausviros konstantą įvairioms temperatūroms. Taip surasta, kad prie temperatūros 27° C ir prie spaudimo dujų mišinio pusiausviroje 1 atmosfera $K_1 = 0{,}0017$, o prie temperatūros 111° ir prie 1 atmosferos spaudimo $K_2 = 0{,}204$. Turint šituos davinius galima pasinaudoti integruota izochora azoto tetraoksido disociacijos šilimai Q_v apskaityti.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_v}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \text{ arba } Q_v = R \ln \frac{K_2}{K_1}\left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}\right)$$

$$\text{arba } Q_v = 2 \times 2{,}303 \lg \frac{0{,}204}{0{,}0017} \times \frac{300 \times 384}{84} = 13110 \text{ kalorijų.}$$

(Bendroje formulėje mes pakeitėm bendrus ženklus atatinkamais skaičiais ir be to, natūralinius logaritmus pakeitėm decimaliniais logaritmais). Kitas pavyzdys tai reakcija: $H_2O + CO \rightleftarrows H_2 + CO_2$. Šita reakcija turi didelės techniškos reikšmės, nes tai yra reakcija, su kurios pagalba galima gauti iš blogo kuro gerą kurą, vadinamųjų vandens dujų pavidale. Aišku, kad juo daugiau bus pusiausviros mišinyje H_2 ir CO, juo gesresnis bus kuras ir todel labai svarbu nustatyti, kaip šito mišinio sudėtis pareina nuo temperatūros. O tai galima nustatyti žinant pusiausviros konstantas prie įvairių temperatūrų, o tas pastarąsias, remiantis Van't Hoffo izochora, galima apskaityti pasirėmus žinomąją reakcijos šilima.

Aukščiau duotą reakciją galima pakeisti dviem tokiom reakcijom:

1. $H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2 + 58\,000$ kalorijų,
2. $\frac{1}{2} O_2 + CO = CO_2 - 68\,000$ kalorijų.

Pirma iš parašytų reakcijų yra ne kas kita, kaip vandens garų disociacija, kuri absorbuoja 58 000 kalorijų šilimos laikant 1 grammolekulei vandens garų. Antra reakcija yra anglies monoksido degimas, kuris atpalaiduoja 68 000 kalorijų šilimos, laikant 1 grammolekulei CO. Aišku, kad šitų dviejų reakcijų iš-

dava yra aukščiau duota reakcija (tik norint tai pamatyti, reikia abidvi reakcijas algebriškai sudėti ir padaryti reikalingus sutrumpinimus). Taigi, pirmuoju termodinamikos dėsniu šilimos efektas šitų abiejų reakcijų bus toks pat, kaip ir šilimos efektas reakcijos $H_2O + CO \rightleftarrows H_2 + CO_2$, būtent — 10 000 kalorijų.

Šitos reakcijos pusiausviros konstanta temperatūra T atrodo tokia: $K = \frac{C_{H_2} \times C_{CO_2}}{C_{H_2O} \times C_{CO}}$ arba $K = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2$, jeigu mes ženklu x pažymėsime dalį vandens grammolekulės, kuri disocijuoja ir duoda vandenilį. Tada x bus koncentracija vandenilio mišiny, jeigu reakcija varoma taip, kaip ji parašyta; o kokia bus vandenilio koncentracija, tokia bus ir CO_2 koncentracija, vadinasi taip pat x. Jeigu dalis vandens grammolekulės disocijuoja, tai pasilieka 1 — x vandens grammolekulių nedisocijuotų. Taigi nedisocijuoto vandens koncentracija bus 1—x ir tokia pat bus koncentracija CO, jeigu tik veikia stechiometriniai santykiai.

Kad galėtume pasinaudoti Van't Hoffo izochora

$$\ln \frac{K_1}{K} = \frac{Qv}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)$$

pusiausviros konstantams prie įvairių temperatūrų apskaityti, remiantis žinoma reakcijos šilima Q_v, reikia šitą konsantą K nustatyti eksperimentu bent vienai temperatūrai T. Tai galima nustačius, sakysime, kiekį CO_2 tam tikram pusiausviros mišinio tūryje. Iš čia mes apskaitysime CO_2 koncentraciją ir vandenilio koncentraciją, lygiai kaip ir reaguojančių medžiagų H_2O ir CO koncentracijas. Tokiu būdu ir nustatyta, kad temperatūra $T=1000^\circ$ $K=3{,}26$.

Dabar mes galime apskaityti pusiausviros konstantą K_1, sakysime, temperatūrai $T_1 = 800^\circ$ remdamies izochoros lygtimi:

$$\ln K_1 = \ln K + \frac{Qv}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) = 2{,}303 \lg K_1 = 2{,}303 \lg K + \frac{Qv}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Čia mes pakeitėme natūralinius logartimus decimaliniais ir, pakeisdami toliau bendrus ženklus atatinkamais skaičiais gausime:

$$\lg K_1 = \lg 3{,}26 - \frac{10000 \cdot 0{,}4343(800-1000)}{1{,}985 \cdot 1000 \cdot 800} = 0{,}513 + 0{,}552 =$$
$$= 1{,}065 \text{ ir } K_1 = 11{,}6.$$

Apskaitysime dabar iš lygties $\ln \frac{K_2}{K} = \frac{Qv}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right)$ pusiausviros konstantą K_2 tai pačiai reakcijai prie temperatūros

$T_2 = 1200^0$. Mes čia turėsime tokį reiškinį: $\lg K_2 = \lg 3{,}26 - \frac{10000 \cdot 0{,}4343\,(1200-1000)}{1{,}985 \cdot 1000 \cdot 1200} = 0{,}513 - 0{,}364 = 0{,}149$ arba $K_2 = 1{,}41$.

Taigi visų pirma mes matome, kad kalbamajai reakcijai pusiausviros konstanta kylant temperatūrai mažėja, ir todel nėra prasmės kelti perdaug temperatūra krosnyje, kur deginamas blogas kuras prie nepakankamo oro pritekėjimo ir, į kurią įvaromi vandens garai.

Remdamies konsantomis K_1 ir K_2 mes galime apskaityti sudėtį vandens dujų absoliutinėmis temperatūromis 800° ir 1200°.

Būtent, $K_1 = \left(\frac{x_1}{1-x_1}\right)^2 = 11{,}6$. Iš čia $x_1 = 0{,}773$. Vadinasi, absoliūtine temperatūra 800° tokia dalis ekvimolekulinio mišinio arba 77,3% virto vandeniliu ir CO_2, o kadangi vykstant reakcijai stechiometriniais santykiais H_2 ir CO_2 taip pat susidaro ekvimolekuliniai santykiai, tai absoliutine temperatūra 800° vandens dujų sudėtis yra tokia: 38,7% CO_2, 38,7% H_2, 11,3% H_2O ir 11,3% CO.

Absoliūtine temperatūra $T_2 = 1200^0$ mes turime lygtį: $K_2 = \left(\frac{x_2}{1-x_2}\right)^2 = 1{,}41$. Iš kur teka: $x_2 = 0{,}542$. Taigi šita temperatūra tokia dalis ekvimolekulinio mišinio $H_2O + CO$ arba 54,2% virsta vandeniliu ir CO_2. Taigi vandens dujų sudėtis šita temperatūra bus: 27,1% CO_2, 27,1% H_2, 22,9% H_2O, 22,9% CO. Aišku, kad tokios sudėties mišinys kaipo kuras bus mažesnės vertės šilimos efekto atžviligiu, nes tame mišinyje bus žymiai mažiau vandenilio, kurio šilimos efektas yra žymiai didesnis, kaip šilimos efektas CO degant jiems. Taigi nėra prasmės gaminant vandens dujas kelti krosnies temperatūra aukščiau 1000° absoliutine skala.

Kada reakcijos šilima, kitaip sakant, sistemos visos energijos atmaina pareina nuo temperatūros, tai taip pat, galima integruoti diferencinė lygtis $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2} = +\frac{Q_v}{RT^2}$ remiantis lygtimi $U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \ldots$, kuri išreiškia visos energijos atmainą U kaipo temperatūros funkciją. Šitoje lygtyje U_0 yra visos sistemos energija, kai yra absoliūtinis temperatūros nulis. Tai bus konstanta. T yra absoliūtinė temperatūra, α, β ... taip pat pažymi tam tikras empirines konstantas.

Atsižvelgdami į tai Van't Hoffo izochoros lygtį galime parašyti taip: $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R}\left(\frac{U_0}{T^2} + \frac{\alpha T}{T^2} + \frac{\beta T^2}{T^2} + \cdots\right)$.

Integruodami šitą lygtį gausime:

$$\ln K = \frac{U_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} \ln T - \frac{\beta}{R} T - \frac{\gamma}{2R} T^2 + \cdots + C.$$

Integracijos konstantai C eliminuoti, galime parašyti lygtį integruotoje formoje dviem konstantom K_2 ir K_1, temperatūrom T_2 ir T_1, ir atimti iš vienos lygties antrą lygtį. Tada gausime:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U_0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) - \frac{\alpha}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{\beta}{R}(T_2 - T_1) - \cdots$$

Pagaliau pažiūrėsime, kaip pareina pusiausviros konstanta K nuo spaudimo, kuris veikia dujų cheminę sistemą. Grįšime prie reakcijos bendroje formoje:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \cdots$$

Pusiausviros konstanta $K = \frac{C_{A'_1}^{n'_1} \times C_{A'_2}^{n'_2} \cdots}{C_{A_1}^{n_1} \times C_{A_2}^{n_2} \cdots}$

Nesunku matyti, kad išreiškiant pusiausviros konstantą koncentracijomis, spaudimas neturi jokios įtakos tam dydžiui. Iš tikrųjų, pagal Van't Hoffo izotermą, pusiausviros konstantos logaritmas yra proporcingas laisvos energijos atmainai (maximumdarbui), o ta atmaina pareina tik nuo sistemos pradžios ir galutinos būklės, kuri būklė nustatoma sauvališkai ir nepriklausomai nuo spaudimo.

Taip pat pusiausviros konstanta nepasikeis pasikeitus visam spaudimui, jeigu mes tą pusiausviros konstantą išreikšime ne koncentracijomis, o parcialiniais spaudimais reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų. Iš tikrųjų, paimsime reakciją paprasčiausioje formoje: $A + B \rightleftarrows C + D$ ir pažymėsime koncentracijas raidėmis C su atatinkamais ženklais, o parcialinius spaudimus raidėmis p su atatinkamais ženklais. Tada mes turėsime tokias konstantas: $K = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}$ ir $K_p = \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B}$.

(K_p pažymi konstantą, išreikštą parcialiniais spaudimais).

Bet $p_A = RTC_A$, $p_B = RTC_B$ ir tt. ir todel $K_p = \frac{RTC_C \cdot RT \cdot C_D}{RT \cdot C_A \cdot RT \cdot C_B}$,

aplamai $K_p = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}(RT)^n = K(RT)^n$.

Taigi K_p kaip ir K nepareina nuo spaudimo, nes RT nepareina nuo spaudimo. Bet K_p kaip ir K pareina nuo temperatūros:

$$\ln \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} = \ln \frac{RTC_C \cdot RTC_D}{RTC_A \cdot RTC_B} \text{ arba } \ln \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} = \ln \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} + \Sigma \ln RT.$$

$$\text{Taigi } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K}{dT} + \frac{\Sigma}{T} \text{ ir kadangi } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2},$$

$$\text{tai } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2} + \frac{\Sigma RT}{RT^2} = \frac{Q_v + \Sigma RT}{RT^2} = \frac{Q_p}{RT^2}.$$

Vadinasi, išreiškiant pusiausviros konstantą parcialiniais spaudimais, jos priklausomybė nuo temperatūros išreiškiama tokia pat lygtimi, kaip ir konstantos K, pakeitus tik reakcijos šilimą nuolatinio tūrio Q_v reakcijos šilima nuolatinio spaudimo Q_p. O šita šilima Q_p visuomet skiriasi nuo šilimos Q_v tiktai tuo darbu ΣRT, kuris atliekamas prieš atmosferą, kada tūris didėja, arba atmosferos, kada tūris mažėja.

Bet nuo spaudimo, kurio įtakoje yra cheminė sistema, konstanta K_p del tų pačių priežasčių kaip ir konstanta K nepareina.

Kitas visiškai dalykas, kada koncentracijos išreiškiamos trupmenomis, t. y. dalimis, kurios sudaro tos ar kitos mišinio molekulės atžvilgiu į visas mišinio molekules. Termodinamikoje, Plancko pavyzdžiu, toks koncentracijų reiškimo būdas dažnai vartojamas. Grįšime vėl prie bendros reakcijos:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \cdots$$

Tegu pusiausviros mišinyje mes turime N_1 molekulų A_1, N_2 molekulų A_2, N'_1 molekulų A'_1, N'_2 molekulų A'_2 ir t. Tada, sulig Plancku, medžiagos A_1 koncentracija bus:

$$C_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2 + \cdots + N'_1 + N'_2 + \cdots} = \frac{N_1}{\Sigma N};$$

medžiagos A_2 koncentracija

$$C_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2 + \cdots + N'_1 + N'_2 + \cdots} = \frac{N_2}{\Sigma N},$$

medžiagos A'_1 koncentracija

$$C'_1 = \frac{N'_1}{N_1 + N_2 + \cdots + N'_1 + N'_2 + \cdots} = \frac{N'_1}{\Sigma N} \text{ ir tt.}$$

Išreikšdami medžiagų koncentracijas paprastu būdu turėsime:

$$\text{medžiagos } A_1 \text{ koncentracija } c_1 = \frac{N_1}{V},$$

$$\text{medžiagos } A_2 \text{ koncentracija } c_2 = \frac{N_2}{V},$$

$$\text{medžiagos } A'_1 \text{ koncentracija } c'_1 = \frac{N'_1}{V} \text{ ir t. t.}$$

Čia V rodo tą tūrį, kurį užima visas mišinys pusiausviroje. Bet $C_1 = \frac{N_1}{\Sigma N} = \frac{N_1 V}{\Sigma N V}$. Taigi $C_1 = c_1 \cdot \frac{V}{\Sigma N}$, $C_2 = c_2 \cdot \frac{V}{\Sigma N}$, $C'_1 = c'_1 \cdot \frac{V}{\Sigma N}$ ir t. t. Tegu pusiausviros dėžėje, kur yra mūsų mišinys, viešpatauja spaudimas P. Tada sulig dujų dėsniais $PV = \Sigma NRT$ ir $V = \frac{RT}{P}\Sigma N$. Taigi $C_1 = c_1 \frac{RT}{P}$, $C_2 = c_2 \frac{RT}{P}$, $C'_1 = c'_1 \frac{RT}{P}$, $C'_2 = c'_2 \frac{RT}{P}$.

Išreikšdami šitomis koncentracijomis pusiausviros konstantą kalbamajai reakcijai mes turime:

$$K' = \frac{C_1^{n_1} \cdot C_2'^{n'_2} \cdots}{C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdots} = \frac{\left(c'_1 \frac{RT}{P}\right)^{n'_1} \cdot \left(c'_2 \frac{RT}{P}\right)^{n'_2} \cdots}{\left(c_1 \frac{RT}{P}\right)^{n_1} \cdot c_2 \left(\frac{RT}{P}\right)^{n_2} \cdots} =$$

$$= \frac{c'_1{}^{n'_1} \cdot c'_2{}^{n'_2} \cdots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdots} \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Sigma n' - \Sigma n} = K \cdot \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Sigma n' - \Sigma n}$$

Čia K yra pusiausviros konstanta, išreikšta koncentracijomis paprastu būdu.

Logaritmuodami paskutinę lygtį gausime:

$$\ln K' - \ln K = (\Sigma n' - \Sigma n) \ln \frac{RT}{P} = (\Sigma n' - \Sigma n) \ln RT - (\Sigma n' - \Sigma n) \ln P.$$

Diferencijuodami šitą lygtį spaudimo P atžvilgiu gausime:

$$d \ln K' = -(\Sigma n' - \Sigma n)\, d \ln P = -(\Sigma n' - \Sigma n) \frac{dP}{P}$$

$$\text{arba } \frac{d \ln K'}{dP} = -\frac{(\Sigma n' - \Sigma n)}{P}.$$

Tegu reaguojančios molekulės A_1, A_2 ir t. t. užima tūrį v ir reakcijos produktų molekulės A'_1, A'_2 užima tūrį v' (šitie tūriai yra suma molekulų lyginamųjų tūrių, padaugintų iš molekulų skaičiaus, kuriuo atskiros molekulės dalyvauja reakcijoje). Taigi

$$Pv = \Sigma nRT \text{ ir } Pv' = \Sigma n'RT \text{ arba } \Sigma n' - \Sigma n = \frac{(v' - v)P}{RT}.$$

$$\text{Taigi } \frac{d \ln K'}{dP} = -\frac{(v' - v)}{RT}.$$

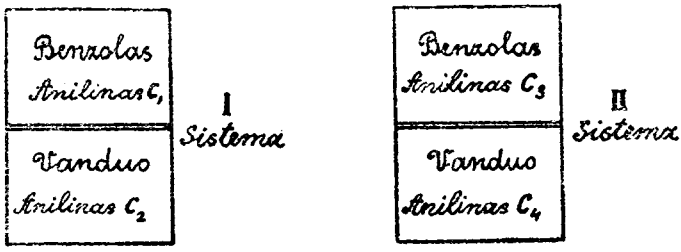
Šita paskutinė lygtis ir rodo, kaip pareina reakcijos pusiausviros konstanta K′ nuo viso spaudimo. Ji sako, kad padidėjus spaudimui 1 dina pusiausviros konstantos lagaritmas pasikeis skaičiumi, kuris yra lygus skirtumui reakcijos produktų ir reaguojančių medžiagų tūrių, imant šitą skirtumą su ženklu — ir dalinant jį iš RT (R čia reikia išreikšti ergais).

Šita lygtis sako taip pat, kad spaudimas P neturi jokios įtakos reakcijos pusiausviros konstantai, kada vykstant reakcijai tūris nesikeičia (t. y. kada molekulų skaičius nesikeičia).

§ 6. Heterogeninė pusiausvira. Padalijimo dėsnis. Fazių taisyklė. Pagrindinės sąvokos: fazė, komponenta ir laisvės laipsnis. Termodinaminė fazių taisyklės dedukcija. Vienkomponentinės sistemos: vanduo ir siera. Nonvarijantinės, monovarijantinės ir bivarijantinės sistemos.

Kada mes turime darbo su kietų, skystų ir dujinių sistemų pusiausvira, tai kalbame apie heterogeninę pusiausvirą. Kaikuriais atsitikimais, kaip jau mes matėme, galima ir tai pusiausvirai taikinti masių veikimo dėsnis, pavyzdžiui disocijacijai kalkių akmens arba sočiam druskos tirpalui kontakte su kieta druska, arba pusiausvirai skystimo ir jo sočių garų ir kit. Bet pastaraisiais dviem atsitikimais, kiekybiniams santykiams išreikšti, daug patogiau taikinti vadinamąjį Nernsto padalinimo dėsnį, kuris sako, kad bet kuri chemiškai apibrėžta medžiaga (ta prasme, kad tai medžiagai galima priskirti tam tikras molekulinis svoris), t. y. druska arba tos druskos ionai, arba kits koksai cheminis junginys arba to junginio polimerizacijos arba disociacijos produktai, visuomet pasidalina tarp dviejų, sakysime, tirpintuvų taip, kad koncentracijos kalbamos medžiagos viename ir antrame tirpintuve santykis yra pastovus dydis. Tasai dydis ir vadinasi padalinimo koeficientu. Taigi galima kalbėti apie pasidalinimą arba padalinimą vandens molekulų tarp skysto vandens ir tarp vandens garų būklėje, arba apie pasidalinimą cukraus tarp vandens ir kieto cukraus, kada mes turime darbo su sočiu cukraus tirpalu kontakte su kietu cukrumi. Taip pat galima kalbėti, nagrinėjant, sakysime, tirpalus CO_2 vandeny, apie pasidalinimą arba padalinimą CO_2 tarp vandens ir vakuumo. Šituo atveju padalinimo dėsnis yra ne kas kita, kaip Henry dėsnis, kuris sako, kad dujos tirpsta vandeny arba kitame skystime proporcingai jų parcialiniam spaudimui. Tas ir rodo, kad santykis tarp dujų spaudimo vakuume ir tarp jų spaudimo vandeny

(osmotinio spaudimo) arba, kad santykis tarp dujų koncentracijos vakuume ir jų koncentracijos vandeny yra pastovus dydis. Pirmutinis formulavo padalinimo dėsnį Berthelot 1872 metais, kaip tiktai sąryšy su taikinimu Henry ir Daltono dėsnių dujų ir dujinių mišinių tirpalams vandeny. Berthelot konstatavo, kad jeigu paimti visą eilę kietų medžiagų ir apipilti jas vandeniu, tai šitos medžiagos pasidalina vandeny proporcingai savo tirpingumui, vadinasi visiškai nepriklausomai nuo kitų medžiagų. Iš čia jis ir padarė išvadą, kad bet kuri medžiaga, sakysime gintaro rūkštis tarp vandens ir eterio pasidalina taip, kad santykis koncentracijų šitos medžiagos vandeny ir etere yra pastovus dydis. Taip pat pasidalina, sakysime, anilinas tarp vandens



15 piešinys.

ir benzolo. Nernstas išplėtė šitą dėsnį vėliau, taikindamas jį ne tiktai chemijos junginiams, bet ir tų junginių disociacijos ir asociacijos produktams ir, vadinasi, ir elektrolytinės disociacijos produktams — ionams. Todel vokiečiai ir vadina šitą dėsnį Nernsto dėsniu, nors ir nepamatuotai.

Šitą padalinimo dėsnį galima nustatyti termodinaminės dedukcijos keliu. Paimsime du benzolo ir vandens užpilditus indus (žiūr. 15 pieš.). Benzolas kaipo lengvesnis bus viršuj, o vanduo kaipo sunkesnis bus apačioj, ir abudu skysti sluoksniai bus perskirti griežta riba. Įleisime dabar į I indo vandenį tam tikrą kiekį, sakysime, anilino ir gerai sumaišysime skystimus šitame inde. Dalis anilino ištirps benzole, kita dalis vandeny, ir šitie du tirpalai vėl persiskirs taip, kad anlino tirpalas benzole bus viršuj, o anilino tirpalas vandeny bus apačioj. Vienu žodžiu, anilinas pasidalys tam tikru būdu tarp benzolo ir vandens ir mes turėsime heterogeninę dviejų skirtingų tirpalų pusiausvirą. Tegu anilino

koncentracija benzole bus c_1, o anilino koncentracija vandeny bus c_2.

Į II indą taip pat įvesime anilino, tik kitą kiekį, gerai sumaišysime ir duosime skystimams persiskirti. Ir čia mes gausime heterogeninę dviejų skirtingų tirpalų pusiausvirą, ir tegu anilino koncentracija benzole II inde bus c_3, o vandeny c_4.

Padarysime dabar su tais dviem indais tokį izoterminį grįžtamąjį ciklą:

1. Išimsime iš benzolo skluoksnio I inde be galo mažą anilino kiekį, sakysime dn grammolekulų anilino ir izotermiškai ir grįžtamai, žinomu jau mums trijų laipsnių procesu, perdistiliuosime šitą anilino kiekį iš I indo į II indą (į II indo benzolo sluoksnį). Šita operacija duos mums maksimum darbą $dnRT\ln\frac{C_1}{C_3}$;

2. Leisime dabar pereiti šitoms dn grammolekulėms anilino iš benzolo sluoksnio į vandens sluoksnį. Tasai perėjimas duos mums maksimum darbą nulį, nes II inde benzolo sluoksnis yra pusiausviroje su vandens sluoksniu (tiksliai kalbant, tirpalas benzole yra pusiausviroje su tirpalu vandeny ir todel, atlikus be galo mažą medžiaginį pakeitimą, tos pusiausviros nepanaikinsime).

3. Toliau išimsime dn grammolekulų anilino iš vandens sluoksnio II inde ir grįžtamai ir izotermiškai trijų laipsnių procesu perkelsime į vandens sluoksnį I inde. Gautas maksimum darbas bus $dn\,RT\ln\frac{C_4}{C_2}$.

4. Pagaliau leisime pereiti dn grammolekulėms anilino I inde iš vandens sluoksnio į benzolo sluoksnį. Sujungtas su tokiu perėjimu darbas bus lygus nuliui, nes ir čia anilino tirpalas vandeny yra pusiausviroje su anilino tirpalu benzole.

Atlikę visas tas operacijas, grįšime į tą padėtį, iš kurios išėjome ir suma visų darbų bus lygi nuliui, nes mes atlikome grįžtamąjį izoterminį ciklą. Taigi

$$dn\,RT\ln\frac{c_1}{c_3}+dn\,RT\ln\frac{c_4}{c_2}=0,$$

$$\text{arba } \ln\frac{c_1}{c_3}=-\ln\frac{c_4}{c_2},\ \text{arba } \ln\frac{c_1}{c_3}=\ln\frac{c_2}{c_4},\ \text{arba } \frac{c_1}{c_3}=\frac{c_2}{c_4},$$

$$\text{arba } \frac{c_1}{c_2}=\frac{c_3}{c_4}=\text{konstant.}$$

Tai ir yra padalinimo dėsnis, nes čia gauname nuolatinį padalinimo koeficientą.

Šitoje paprasčiausioje formoje padalinimo dėsnis tinka visais tais atvejais, kada tirpinio molekulė pasilieka ta pati viename ir antrame tirpintuve. Nesunku termodinamiškai įrodyti, kad santykis $\frac{c_1}{\sqrt[n]{c_2}} = K$ tais atvejais, kada antrame skystime molekulė polimerizuojasi, t. y. kada iš n molekulų susidaro viena molekulė. O tais atvejais, kada antrame tirpale molekulė disocijuoja (sakysime elektrolytiškai disocijuoja), t. y. kada iš vienos molekulės susidaro n individumu, padalinimo koeficientas $K = \frac{c_1}{c_2^n}$.

Bet daugumas heterogeninės pusiausviros atsitikimų yra tokios rūšies, kad kiekybiškai, masių veikimo ir padalinimo dėsniais, jų išspręsti negalima. Nagrinėjant tokius atsitikimus pasilieka tik taikinti Le Chatelier'o judamos pusiausviros principą ir W. Gibbso fazių taisyklę. Šitą taisyklę Gibbsas paskelbė 1878 metais sąryšy su savo cheminio arba termodinaminio potencialo tyrinėjimais, o jau žymiai vėliau olandas Bakhuis Roozeboom savo klasiškais tyrinėjimais, įrodė didelį naudingumą fazių taisyklės, sprendžiant įvairias heterogeninės pusiausviros problemas (žiūr. veikalą „Heterogene Gleichgewichte", Bakhuis Roozeboom).

Susipažinsime visų pirma su pagrindinėmis sąvokomis, kuriomis operuoja fazių taisyklė. *Fazė* vadinasi homogeninė sistema, kuri yra atskirta nuo kitos homogeninės sistemos aiškiu kontakto paviršiumi arba riba, ir todel gali būti mechaniškai atskirta nuo kitų homogeninių sistemų. Paimsime vandenį ir jo sočius garus vakuume. Mes čia turime dvi fazes: vieną skystą ir vieną garinę. Paimsime kalkio akmenį vakuume prie temperatūros sakysime 1000°. Mes čia turime tris fazes: vieną dujų CO_2 ir dvi kietas, būtent $CaCO_3$ ir CaO. Paimsime dar druską amonio chloridą, sakysime, prie temperatūros 100°. Mes čia turime dvi fazes: vieną kitą NH_4Cl ir vieną dujų $NH_3 + HCl$. Šitas atsitikimas rodo, kad jeigu sistemoje yra kietos, skystos ir dujų fazės, tai visos dujos, kad ir kažin kiek jų būtų sistemoje, sudaro tik vieną dujinę fazę, nes visokios dujos susimaišo, sudarydamos homogeninį mišinį. Pagaliau paimsime dar sotų

tirpalą druskos kontakte su kieta druska. Mes čia turime pusiausviroje tris fazes: vieną kietą (druską), antrą skystą fazę (sotus druskos tirpalas vandeny) ir trečią dujų fazę (vandens garai virš tirpalo).

Visoms šitoms heterogeninėms pusiausviroms charakteringa, kad pusiausvira čia visiškai nepareina nuo absoliutinės masės arba fazių kiekio. Sakysime, pirmame atsitikime mes galime turėti lašelį vandens ir labai didelį garų tūrį, arba mažai garų ir labai didelį vandens kiekį, bet vienu ir kitu atveju sočių garų spaudimas bus tas pats, jeigu tik temperatūra bus ta pati, vadinasi pusiausvira bus ta pati. Arba antruoju atsitikimu mes galime turėti didelį tūrį CO_2 ir kruopelytes $CaCO_3$ ir CaO arba galime turėti didelius gabalus $CaCO_3$ ir CaO ir mažą tūrį CO_2. CO_2 spaudimas bus tas pats ir vienu ir kitu atsitikimu, jeigu tik temperatūra bus ta pati. Arba pagaliau pusiausviros sąlygos bus tos pačios, kitaip sakant, garų spaudimas bus tas pats ir medžiagos koncentracija tirpale bus ta pati, ar mes turėsime didelį gabalą druskos kontakte su mažu sotaus tirpalo tos druskos tūriu, ar kruopelytę druskos kontakte su dideliu tūriu tos druskos sotaus tirpalo.

Komponenta vadinasi tokia sudėtinė fazės dalis, kurios koncentraciją galima keisti visiškai nepriklausomai nuo jos koncentracijos kitose fazėse. Kitaip sakant, eilę fazių, kurios yra pusiausviroje, galima sudaryti tam tikru skaičiumi komponentų. Tas komponentas reikia visuomet parinkti taip, kad jų skaičius būtų kuo mažiausias ir, kad jų koncentracijas galima būtų keisti įvairiose fazėse nepriklausomai.

Tam tikromis sąlygomis, sakysime, prie garų spaudimo 4,6 m/m. ir prie temperatūros + 0,008° C ledas, vanduo ir garai yra pusiausviroje. Taigi mes čia turime tris fazes pusiausviroje, bet toms trims fazėms sudaryti pakanka vienos komponentos, būtent vandens H_2O.

Paimsime gražius mėlynus kristalus vario vitriolės $CuSO_4 . 5H_2O$. Šitie kristalai prie šiek tiek pakeltos temperatūros ima jau disocijuoti:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4\,3H_2O + 2H_2O.$$

Tai čia susidaro pusiausvira tarp dviejų kristalohydratų ir vandens garų. Vadinasi, mes čia pusiausviroje turime

tris fazes: dvi kietas (2 kristalohydratai) ir vieną garinę. Bet šitoms trims fazėms sudaryti pakanka čionai dviejų komponentų, būtent: druskos $CuSO_4$ ir vandens H_2O.

Paimsime pusiausvirą $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$. Mes ir čia turime tris fazes, būtent: dvi kietas $CaCO_3$ ir CaO ir vieną dujinę CO_2. Bet ir čia toms trims fazėms sudaryti pakanka dviejų komponentų arba CaO ir CO_2 arba $CaCO_3$ ir CO_2. Dalykas tas, kad jeigu mes turime CaO ir CO_2, tai galime sudaryti ir fazę $CaCO_3$, nes ta fazė yra ne kas kita, kaip $CaO+CO_2$. Norėdami sudaryti iš tų dviejų komponentų fazę CaO, mes paimsime $CaO + OCO_2$, o paėmę $CO_2 + OCaO$ gausime fazę Co_2. Vadinasi, įvairioms fazėms sudaryti galime imti komponentas ir su koeficientu O ir net su neigiamais ženklais. Todel paėmę komponentomis $CaCO_3$ ir CO_2 fazė CaO bus sudaryta taip: $CaCO_3 - CO_2$, o fazė CO_2 bus sudaryta iš $CO_2 + OCaCO_3$ ir t. t. Kyla klausimas, kodel gi negalima čia sudaryti visų trijų fazių paėmus vieną komponentą $CaCO_3$? Į šitą klausimą mes gausime atsakymą, paėmę kietą amonio chloridą NH_4Cl, kuris kaip ir $CaCO_3$ disocijuoja prie aukštesnių temperatūrų: $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$. Vadinasi, ir čia mes turime pusiausviroje dvi fazes: kietą fazę NH_4Cl ir vieną dujų fazę susidedančią iš $NH_3 + HCl$ ir iš NH_4Cl garų būklėje. Šituo atveju dviems fazėms sudaryti pakanka tik vienos komponentos, būtent NH_4Cl, nes šita komponenta gali duoti kietą amonio chloridą, amonio chlorido garus ir $NH_3 + HCl$ ekvivalentiniais arba ekvimolekuliniais santykiais, o NH_4Cl kaip tiktai susideda iš NH_3 ir HCl ekvimolekuliniais santykiais. Vienu žodžiu, visą dujinę fazę mes galime išreikšti šita NH_4Cl komponenta. Čia kaip tiktai turime pavyzdį skirtumo komponentos ir fazės cheminių sudėtinių dalių. Dujinės fazės cheminės sudėtinės dalys čia yra NH_3 ir HCl, o komponenta NH_4Cl. Jeigu mes pakeisime, sakysime, dujų fazėje kiekį arba koncentraciją NH_3, tai pasikeis ir kiekis arba koncentracija garų NH_4Cl, vadinasi, šituo atveju nei NH_3 nei NH_4Cl nebebus nebepriklausomomis kintamomis. Tuo tarpu mes galime keisti kiekį arba koncentraciją komponentos NH_4Cl garų fazėje ir, kai temperatūra pastovi, visą laiką turėsime garų fazėje NH_3 ir HCl ekvimolekulinėje proporcijoje. Taip pat garų NH_4Cl kiekis nepasikeis ir mes turėsime tuos pačius koncentracijos

santykius kieto NH_4Cl ir garų NH_4Cl, Taigi šita prasme ir sakome, kad komponetos NH_4Cl. koncentraciją, bet kurioje fazėje, galime keisti nepriklausomai nuo jos koncentracijos kitoje fazėje.

Bet jeigu mes heterogeninėje sistemoje: kietas NH_4Cl ir garai $NH_4Cl + NH_3 + HCl$ turėsime perteklį arba NH_3 arba HCl, sulyginus su stechiometriškais santykiais, tai jau tada mes nebesugebėsime sudaryti šitų fazių tik 1 komponenta ir mums reikės dviejų komponentų, būtent: HCl ir NH_3. Dabar mes sugebėsime sudaryti abidvi fazes ir kietą ir dujų, ir taip, kad toje dujinėje fazėje proporcija garų NH_4Cl, NH_3 ir HCl bus skirtinga nuo stechiometrinių santykių, nes šituo atveju mes galėsime keisti NH_3 ir HCl kiekius nepriklausomai vienas nuo antro. Tuo tarpu turint stechiometrinius santykius toksai nepriklausomas NH_3 ir HCl kiekių pakeitimas negalimas. Šituo paskutiniu atveju mes turėsime pilną disociacijos NH_4Cl ir $CaCO_3$ analogiją. Šitų dviejų medžiagų skirtumas bus tik tada, kada mes kalbame apie jų disociacijas stechiometriniais santykiais. Dalykas tas, kad garų spaudimas nedisocijuoto $CaCO_3$ net ir aukštose temperatūrose yra neapčiuopiamas dydis, tuo tarpu kaip garų spaudimas nedisocijuoto NH_4Cl yra jau ypač žymus apie 100° temperatūroj. Jeigu nedisocijuotas $CaCO_3$ reikštų apčiuopiamą garų spaudimą, tai mes tada galėtume viena komponenta $CaCO_3$ sudaryti visas tris fazes pusiausviroje $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$, kol būtų stechiometriniai santykiai. Peržengiant tų santykių ribas vistiek reikalinga dvi komponentos, ar mes kalbame apie dvi fazes disociacijos NH_4Cl, ar mes kalbame apie tris fazes disociacijos $CaCO_3$.

Taigi nustatant komponentų skaičių heterogeninei pusiausvirai reikia parinkti tokius cheminius junginius arba kompleksinius junginius, kad jų koncentracijas galima būtų keisti bet kurioje fazėje, nepriklausomai nuo jų koncentracijų kitose fazėse, t. y. nenaikinant pusiausviros ir, vadinasi, nenaikinant nė vienos iš esamų fazių ir nesudarant naujų fazių. Antra vertus, jeigu kombinuojant įvairiais būdais išeitų įvairūs komponentų skaičiai, tai reikia paimti tokias komponentas, kurios atatinka minimum jų skaičių.

Abidvi fazes disociacijos NH_4Cl galima sudaryti paėmus tris cheminius individuumus, azoto, chloro ir vandenilio molekules.

Bet tai nebus komponentos, nes negalima bus keisti koncentracijas nei vienos iš jų nepriklausomai nuo kitų del jų cheminių santykių.

Dabar pasilieka tik apibūdinti sąvoka **„laisvės laipsnis"**. Čia tuojau pabrėšime, kad „laisvės laipsnis" fazių moksle reiškia visiškai ką kitą kaip energijos moksle. Kalbant apie lygų energijos padalinimą tarp įvairių „laisvės laipsnių" visuomet turime galvoje „laisvės laipsnį" kaipo koordinatę, ir tų koordinačių skaičius pareina čionai nuo galimų sistemoje judėjimo rūšių. Taip, kada mes turime pusiausviroje tokias vienatomines dujas, pav. helį arba argoną, tai mes čia turime tik vieną judėjimo rūšį vienatominių molekulų, kuri vadinasi transliacija, ir trimis erdvės pagrindinėmis kryptimis. Taigi šituo atveju mes turime tik tris koordinates arba tris laisvės laipsnius, tarp kurių lygiai ir pasidalina kinetinė sistemos energija (žiūr. prof. V. Čepinskio „Šviesos", 280—281 puslap., Maxwell'io lygaus energijos padalinimo dėsnį).

Fazių moksle „laisvės laipsnis" yra būdas arba reikalas sauvališkai nustatyti arba fiksuoti tą ar kitą kintamąją, tą ar kitą parametrą, kad sistema aiškiai būtų apibrėžta. Taigi „laisvės laipsnių" skaičius čionai bus skaičius tokių kintamųjų arba parametrų, kuriuos galima sauvališkai fiksuoti, aiškiai sistemos padėtį apibrėžti. Todel Findlay taip ir apibrėžia „laisvės laipsnių" skaičių:

„Tai yra skaičius kintamųjų dydžių, kuriuos tenka sauvališkai fiksuoti, kad sistemos padėties sąlygos būtų aiškiai apibrėžtos".

Paaiškinsime šitą definiciją pavyzdžiais. Jeigu mes pasakysime, kad mes turime pusiausviroje skystą vandenį ir garus, tai tokia sistema bus neaiškiai apibrėžta, kol mes nenurodysime arba tos sistemos garų spaudimo arba jos temperatūros. Jeigu mes fiksuosime temperatūrą, tai pusiausviros sąlygos bus aiškiai apibrėžtos, nes kiekvienai temperatūrai atsakys tam tikras sočių garų spaudimas. Taigi sistema bus taip pat aiškiai apibrėžta, jeigu mes fiksuosime spaudimą. Vadinasi sistema: skystas vanduo — garai turi vieną laisvės laipsnį. Pažymėsime, kaip fazių moksle priimta, fazių skaičių raide r, komponentų skaičių raide n ir laisvės laipsnių skaičių raide f.

Taigi kalbamoje sistemoje mes turime: $r = 2$, $n = 1$ ir $f = 1$. Vadinasi, mes turime: $n - r + 2 = f$.

Keldami šitos sistemos tempratūrą pasieksime vadinamąją kritinę temperatūrą ir virš šitos temperatūros turėsime tik vieną fazę — dujų (skysta fazė išnyks). Norint aiškiai apibrėžti tokios vienfazinės sistemos būklę, reikia fiksuoti du parametrus, būtent temperatūrą ir spaudimą. Taigi šituo atveju mes turėsime du laisvės laipsnius. Taip pat bus du laisvės laipsniai, jeigu mes turėsime tik skystą vandenį arba tik kietą ledą. Ir čia reikia fiksuoti temperatūrą ir spaudimą, kad tokios vienfazinės sistemos būtų aiškiai apibrėžtos. Taigi mes čia turime: $r = 1$, $n = 1$ ir $f = 2$. Vadinasi $n - r + 2 = f$. Tai ir yra fazių taisyklė išreikšta matematiškai. Ji sako, kad visais atvejais heterogeninės pusiausviros laisvės laipsnių skaičius yra lygus komponentų ir fazių skaičių skirtumui $+ 2$.

Šituose pavyzdžiuose mes turėjome darbo tik su dviem parametrais: temperatūra ir spaudimu. Trečias parametras, koncentracija, šituose pavyzdžiuose neturėjo reikšmės, nes čionai mes turėjome tik vieną kompenentą, o koncentracija komponentos fazėje yra lygi tos komponentos molekulų skaičiui fazėje padalytam iš visų molekulų skaičių fazėje. Taigi visuose čia duotuose pavyzdžiuose koncentracija yra lygi vienetui ir yra pastovus dydis.

Kitoki atrodys dalykai, jeigu mes paimsime dvikomponentinę sistemą, pavyzdžiui NaCl druskos tirpalą vandeny. Jeigu mes nagrinėsime pusiausvirą dvifazinės sistemos skysto tirpalo ir vandens garų virš to tirpalo, tai sistema bus aiškiai apibrėžta, jeigu mes fiksuosime tirpalo koncentraciją ir temperatūrą. Tada šituos fiksuotus dydžius atitiks tam tikras garų spaudimas. Bet mes galime fiksuoti temperatūrą ir garų spaudimą. Tada abiejų fazių pusiausvira bus galima tik prie tirpalo koncentracijos C, kuri atitinka fiksuotus temperatūrą ir spaudimą. Vadinasi, turėdami dvikomponentinę sistemą iš dviejų fazių, turėsime du laisvės laipsnius. Taigi čia mes turime: $r = 2$, $n = 2$ ir $f = 2$. Vadinasi, vėl $n - r + 2 = f$.

Bet, jeigu tirpalą NaCl mes turime prie tokios žemos temperatūros, kad tame tirpale susidaro ledas, tai tada mes turime pusiausviroje tris fazes: kietą fazę — ledą, skystą fazę — tirpalą, ir garų fazę. Jeigu mes šituo atveju fiksuosime tirpalo

koncentraciją, tai ledas susidarys tokiam tirpale tiktai tam tikra temperatūra ir tam tikru garų spaudimu. Mes galime fiksuoti garų spaudimą. Tada ledas išsiskirs tik tam tikra temperatūra ir kai bus tam tikra tirpalo koncentracija. Užfiksavus temperatūrą, bus užfiksuoti koncentracija ir spaudimas, taip kad būtų šitų trijų fazių pusiausvira. Taigi dabar mes turime tik vieną laisvės laipsnį: $r = 3$, $n = 2$ ir $f = 1$. Vadinasi, vėl $n - r + 2 = f$.

Paimsime dabar bendrą atsitikimą, kada mes turime r fazių pasiausviroje, sudarytų n komponentų. Mes čia turime visų pirma du parametrus: temperatūrą ir spaudimą, nuo kurių pareina pusiausvira. Šitie du parametrai atsikartoja visokiose sistemose. Be to, mums tenka žiūrėti ir koncentracijos parametrų.Kiek gi tų koncentracijos termų čia yra? Kiekvienoje fazėje mes turime n komponentų. Fiksuosime vieną iš komponentų, sakysime, a komponentą. Šita komponenta duos tiek koncentracijos termų, kiek yra fazių, vadinasi r. Bet mes turime kiekvienoje fazėje n komponentų. Klausimas, kiek gi koncentracijos termų mes turime kiekvienoje fazėje? Paimsime paprasčiausią atsitikimą — tirpalą druskos vandeny. Mes čia turime vieną fazę ir dvi komponentas. Bet šitos fazės sudėtis bus aiškiai apibrėžta, jeigu mes nustatysime druskos koncentraciją =

$$= \frac{\text{druskos molekulų skaičius}}{\text{vandens molekulų skaičius} + \text{druskos molekulų skaičius}}.$$

(Čia koncentracija išreiškiama Plancko būdu, kuris aname § nurodytas.) Taip pat šitos fazės sudėtis bus aiškiai apibrėžta, jeigu mes nurodysime vandens koncentraciją. Vadinasi, kada mes turime fazėje dvi komponentas, tai fazės sudėčiai apibrėžti pakanka vieno koncentracijos termo.

Paimsime dabar dviejų druskų tirpalą vandeny. Čia turėsime fazę sudarytą iš trijų komponentų — vandens ir dviejų druskų. Šitos fazės sudėtis bus aiškiai apibrėžta, jeigu mes nurodysime arba abejų druskų koncentracijas Plancko prasme, arba vandens ir vienos druskų koncentraciją. Taigi šituo atveju pakanka dviejų koncentracijos termų, aiškiai fazės sudėčiai apibrėžti. Todel, kada fazė sudaryta iš n komponentų, tai tos fazės sudėčiai apibrėžti reikalinga nustatyti $n - 1$ koncentra-

cijos termų. O kada pusiausviroje yra r fazių, tai šitai pusiausvirai apibrėžti reikalinga nustatyti r (n — 1) koncentracijos termų.

Taigi svarstant pusiausvirą r fazių, iš n komponentų kiekviena fazė, iš viso mes turėsme r(n—1)+2 termų arba parametrų, kuriuos reikia nustatyti, kad sistemos padėtis būtų aiškiai apibrėžta.

W. Gibbsas nagrinėdamas heterogeninę pusiausvirą rėmėsi tuo faktu, kad keletos fazių pusausvira galima tik tada, kada termodinaminis potencialas arba funkcija, apie kurią mes anksčiau kalbėjome, pasiekia tą patį didumą tai pačiai komponentai visose fazėse. Vadinasi, heterogeninė pusiausvira gali būti apibrėžta eile lygčių, išreiškiant parametrais termodinaminius komponentų potencialus arba funkcijas Φ. Klausimas dabar, kiek gi galima sustatyti tokių lygčių, kad apibrežtume pusiausvirą r fazių iš n komponentų kiekviena fazė? Fiksuosime iš visų komponentų vieną komponentą a. Jeigu pirma ir antra fazė yra pusiausviroje šitos komponentos a atžvilgiu, tai rodo, kad perkeliant iš I fazės į II be galo mažą kiekį šitos komponentos ϑm_a funkcijos Φ atmaina I fazei bus $-\frac{\vartheta\Phi_{aI}}{\vartheta m_a}$, o II fazei $+\frac{\vartheta\Phi_{aII}}{\vartheta m_a}$. Taigi aplamai šitos funkcijos atmaina bus

$$\vartheta\Phi_a = -\frac{\vartheta\Phi_{aI}}{\vartheta m_a} + \frac{\vartheta\Phi_{aII}}{\vartheta m_a} = O,$$

nes esant abiems fazėms pusiausviroje komponentos a atžvilgiu $\vartheta\Phi_a = O$, kitaip sakant, perkeldami be galo maža kiekį ϑm_a komponentos a iš I fazės į II fazę pusiausviros nepakeisime. Taigi dviejų fazių pusiausvirai komponentos a atžvilgiu, turėsime tokią termodinaminę lygtį: $\frac{\vartheta\Phi_{aI}}{\vartheta m_a} = \frac{\vartheta\Phi_{aII}}{\vartheta m_a}$. Išvestinas darytinas $\frac{\vartheta\Phi_a}{\vartheta m_a}$ mes galime išreikšti parametrais. Be to, reikia turėti galvoje, kad šita lygtis veikia tik nesikeičiant temperatūrai t ir spaudimui p, nes tokiose tik sąlygose mes galime taikinti mūsų anksčiau išvestą lygtį

$$\Phi = U - TS + pdv,$$

kuri išreiškia funkciją Φ ženklais visos energijos U ir entropijos S.

Samprotaudami tokiu pat būdu komponentos a atžvilgiu II ir III fazių pusiausvirai, gausime panašią lygtį $\frac{\vartheta\Phi_{II}}{\vartheta m_a}=\frac{\vartheta\Phi_{aIII}}{\vartheta m_a}$ (perkeldami ir čia be galo mažą kiekį komponentos a ϑm_a iš II fazės į III fazę) ir tt. Taigi, jeigu mes turime r fazių, tai vien tik del pusiausviros tarp tų fazių komponentos a atžvilgiu teks sustatyti r — 1 termodinaminių lygčių. O kada kiekviena fazė sudaryta iš n komponentų, tai iš viso tokių termodinaminių lygčių bus n(r—1). Jeigu šitų lygčių skaičius bus lygus termų arba parametrų skaičiui r (n—1) + 2, tai visi parametrai bus aiškiai apibrėžti. O jeigu lygčių bus mažiau kaip parametrų, tai pasiliks neapibrėžta vienas, du ar daugiau parametrų ir tuos parametrus mums teks fiksuoti, kad sistemos padėtis būtų aiškiai apibrėžta. Bet tokių parametrų skaičius ir bus laisvės laipsnių skaičius. Taigi, pažymėję laisvės laipsnių skaičių f ženklu, mes turėsime: f = r (n—1) + 2 — n (r—1) = n — r + 2.

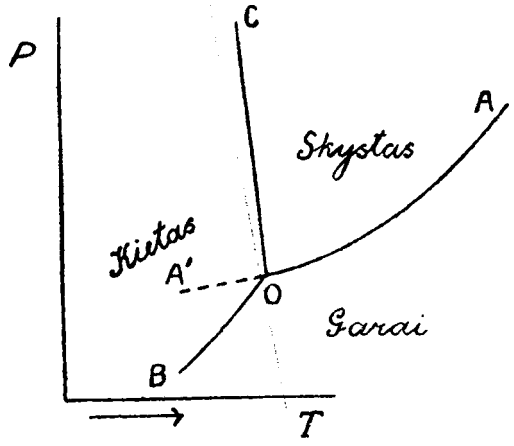
Mes čia atkartojome fazių taisyklės termodinaminį išvedimą prisilaikydami W. Gibbso argumentacijos, bet žymiai suprastinę jo išvedžiojimus.

Kaipo fazių taisyklės taikinimo pavyzdį padarysime čia bendrą trumpą apžvalgą visų galimų pusiausviros kombinacijų, paėmę vienkomponentinę sistemą vandenį H_2O.

Kaip jau mes žinome, + 0,008° temperatūra ir 4,6 mm spaudimu pusiausviroje būna ledas, skystas vanduo ir garai. Taikindami fazių taisyklę mes gausime: n—r + 2 = 1 — 3 + 2=0. Vadinasi, šitos pusiausviros laisvės laipsnių skaičius yra lygus nuliui, šita pusiausvira visais atžvilgiais yra aiškiai apibrėžta ir jeigu mes pakeisime vieną iš parametrų, sakysime p arba t, tai pusiausvira pasikeis, vadinasi, tuojau išnyks viena iš trijų fazių. O kuri iš trijų fazių išnyks, pasakys mums Le Chatelier'o principas.

Mes išreikšime visas čia galimas pusiausviros atmainas grafiškai, atidėdami abscisėmis temperatūrą T, o ordinatėmis spaudimą P (16 pieš.). Tagi atidėję spaudimą P = 4,6 mm. ir T = 273,008° mes tokiu būdu fiksuosime mūsų diagramoje tašką O, kuris apibrėžia heterogeninę pusiausvirą tarp trijų fazių: ledo, vandens ir garų. Kadangi šita pusiausvira gali būti tiktai tam tikra temperatūra ir tam tikru spaudimu, tai ji vadinasi nonvariantinė sistema. Atsirėmę taško O, pakelsime tru-

putį temperatūrą ir spaudimą. Viena iš trijų fazių turi išnykti. Le Chateliero principu, keliant temperatūrą sistema keisis ta prasme, kad šilima bus absorbuojama. Taigi, jeigu mes vien tik keltume temperatūrą, tai turėtų garuoti skystas vanduo ir tirpti kietas ledas. Bet keliant tuo pačiu laiku truputį ir spaudimą, sistema keisis ta prasme, kad likviduotų šito spaudimo padidėjimą, o tai galima tik tirpstant ledui, nes pereinant iš ledo į skystą vandenį, tūris mažėja, ir tokiu būdu sistema keičiasi taip, kad kompensuoja spaudimo padidinimą. Žodžiu sakant, išeinant iš taško O ir keliant temperatūrą ir spaudimą,



16 piešinys.

visų pirma išnyks kieta fazė ledas, ir mes pasiliksime prie sistemos dviejų fazių: skysto vandens ir garų pusiausviroje. Keisdami temperatūrą, keisime ir pusiausvirą, nes kiekvienai temperatūrai atatinka tam tikras sočių garų spaudimas. Atidėdami abscisėmis temperatūras ir ordinatėmis sočių garų spaudimus, gausime diagramoje kreivą OA. Tai bus sočių garų spaudimo kreivoji, arba pusiausviros kreivoji, tarp skystos ir garų fazių, nes kiekvienas tos kreivosios taškas aiškiai apibrėžia šitą pusiausvirą (žiūr. 16 pieš. diagrama. Šita diagrama vadinasi temperatūros-spaudimo diagrama, arba, trumpai, PT-diagrama). Šita kreivoji tęsis ligi taško A, kuris atitinka vandens kritinę temperatūrą ir kritinį spaudimą. Taigi perėję tašką A, turėsime tiktai vieną fazę, būtent dujinę, ir pačiam šitam taške

A mes taip pat turėsime tik vieną fazę, nes čia visi fiziniai skirtumai tarp skystos ir garų fazės išnyko. Šitokio dalyko fazių taisyklė nenumato ir todel nagrinėjant pusiausvirą termodinamikos atžvilgiu, tenka laikas nuo laiko atsižvelgti ir į kinetinę teoriją, kuri kaip tiktai numato kritinės padėties buvimą.

Sistema, kurios padėtys apibrėžtos kreivos OA taškais, kaipo sudaryta iš dviejų fazių prie vienos komponentos yra monovariantinė sistema, nes čia $n - r + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$, t. y. mes ča turime vieną laisvės laipsnį. Kitaip sakant, turėdami dvifazinę sistemą mes privalome fiksuoti arba temperatūrą arba spaudimą, kad sistemos padėtis būtų aiškiai apibrėžta. Apie koncentracijas čia nekalbama todel, kad mes čia turime sistemą, kurios fazės sudarytos tik viena komponenta, o tokiais atsitikimais, kaip mes jau matėme, koncentracija C yra lygi vienetui, t. y. pastovus dydis.

Grįšime dabar vėl prie taško O ir išeidami iš šito taško pažeminsime truputį temperatūrą ir spaudimą. Kokia prasme keisis dabar trifazinė nonvariantinė sistema? Le Chatelier'o principu žeminant temperatūrą sistema keisis ta prasme, kad bus atiduodama šilima, kad būtų kompensuotas temperatūros kritimas. Taigi čia iš skysto vandens darysis ledas ir iš garų darysis skystas vanduo, nes abudu tiė procesai atpalaiduoja šilimą. Bet mes čia truputį pažeminsime ir spaudimą ir todel pagal Le Chatelier'o principą sistema keisis ta prasme, kad spaudimo puolimas būtų kompensuotas, vadinasi, keisis tūrio didėjimo prasme. Tas rodo, kad truputį pažeminus temperatūrą ir spaudimą, išeinant iš taško O išnyks skystas vanduo, nes pereinant vandeniui iš skystos būklės į kietą, tūris didėja. Žemindami dabar temperatūrą toliau ir atidėdami ją abscisėmis, o ordinatėmis atidėdami atitinkamus temperatūras spaudimus, mes gausime kreivą OB. Tai bus ledo sočių garų spaudimo kreivoji. Kiekvienas tos kreivosios taškas aiškiai apibrėžia dviejų fazių pusiausvirą: ledo ir sočių garų. Taigi šita kreivoji atvaizduoja pusiausviros padėtis taip pat monovariantinės sistemos: ledas, garai. Ir čia aiškiai sistemos padėčiai apibrėžti, reikalinga fiksuoti vieną iš dviejų parametrų, arba P, arba T.

Sugrįžę vėl prie padėties O, pažeminsime truputį temperatūrą ir pakelsime truputį spaudimą. Ir dabar pusiausvira pasikeis vienos fazės išnykimu. Klausimas kokios? Į temperatūros

žeminimą sistema atsilieps tokia atmaina, kuri atpalaiduos šilimą. Tai gali būti ir garų kondensacija, ir susidarymas ledo iš skysto vandens. Bet kadangi truputį pažeminę temperatūrą, tuo pačiu laiku truputį pakelsime spaudimą, tai sistemos atmaina bus tokia, kad kompensuotų spaudimo pakilimą. O tai galima tik mažėjant sistemos tūriui, vadinasi, virstant garams skystu vandeniu. Taigi šituo atveju išnyks garų fazė ir mes pasiliksime prie dvifazinės monovariantinės sistemos: kietas ledas, vanduo. Žemindami toliau temperatūrą ir atidėdami abscisėmis, o ordinatėmis atidėdami atitinkančius temperatūras spaudimus, gausime labai stačiai kylančią aukštyn kreivąją OC, kuri atvaizduoja pusiausviros padėtis monovariantinės sistemos: kietas ledas ir vanduo. Šitą kreivąją OC galima pavadinti ir ledo tirpimo kreivąja priklausomybėje nuo išorinio spaudimo, nes čia kiekvieną išorinį spaudimą atitinka tam tikra ledo tirpimo temperatūra.

Nupieštos čia kreivos atvaizduoja pastovią pusiausvirą dviejų vandens fazių. Bet dažnai tarp tų dviejų fazių gali susidaryti ir nepastovi pusiausvira. Taip, kreiva OA nustato temperatūros ir spaudimo ribas, kuriose gali egzistuoti pusiausviroje vanduo ir sotūs garai. Bet tam tikromis sąlygomis galima gauti vadinamąjį peršaldytą vandenį, t. y. vandens ir garų pusiausvirą žemesnėse temperatūrose kaip temperatūra, kuri atatinka tašką O. Bet tai bus nepastovi pusiausvira, nes dažnai pakanka dulkelės, kad apie šitą dulkelę kaip apie branduolį pradėtų kristalizuotis ledas. Taigi, pakanka be galo mažo išorinio veiksnio, kad vanduo iš nepastovios skystos padėties pereitų į pastovią ledo padėtį. Diagramoje 16 piešinio šitos nepastovios pusiausviros padėtys atvaizduotos kreivąja OA'. Šita kreivoji yra tolydinė tąsa kreivosios OA į žemesnių temperatūrų sritį. Svarbu pabrėžti, kad garų spaudimas peršaldyto vandens yra didesnis, kaip garų spaudimas ledo prie tų pačių temperatūrų (ordinatės kreivos OA' yra didesnės, kaip ordinatės kreivos OB). Taigi termodinaminė atmaina čia yra galima tik viena prasme įtakoje to ar kito išorinio impulso, būtent: perėjimas garų iš didesnio spaudimo į mažesnį, kondensacija tų garų tiesiog į ledą ir tolimesnis vandens garavimas, kol visas vanduo išnyks ir mes galų gale paliksime prie pastovios sistemos: ledas, garai, kurios padėtis išreiškia OB. Iš kitų nepastovių pu-

siausvirų, pažymėsime dar perkaitinto skystimo ir peršaldytų arba persotintų garų buvimą. Ligi šiol niekam dar nepasisekė realizuoti perkaitinto kieto kūno buvimą. Vadinasi, nepasisekė realizuoti buvimo kieto kūno virš jo tirpimo temperatūros.

Aprašyta čia diagrama atvaizduoja įvairias galimas kombinacijs vienkomponentinės sistemos — vanduo, priimant, kad vanduo gali egzistuoti tik trijose fazėse: kietoje, skystoje ir garų fazėje. Plotas COA, apibrėžtas kreivųjų CO ir OA, apima visą tą temperatūros ir spaudimo sritį, kurioje egzistuoja tik skystas vanduo. Vadinasi, šitoje srityje mes turime bivariantinę sistemą, nes $n - r + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$. Kitaip sakant, norėdami aiškiai apibrėžti sistemos padėtį šitoje srityje, turime fiksuoti ir P ir T. Vadinasi, čia turime du laisvės laipsnius. Tas pats reikia pasakyti apie plotą BOA. Šito ploto ribose egzistuoja tik vandens garai. Pagaliau, pastovi pusiausvira turi vietos ir srityje BOC. Šitoje srityje normališkai egzistuoja tik kietas ledas. Taigi, bivariantinės sistemos diagramos visuomet atvaizduojamos plotais.

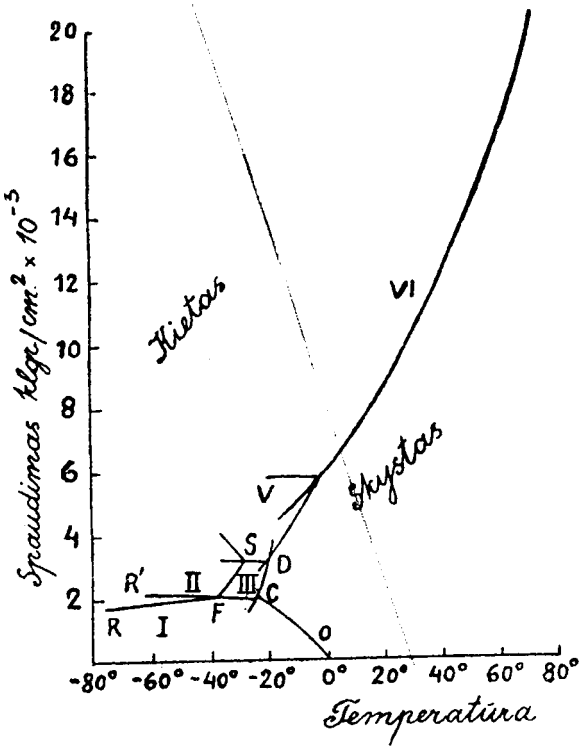
Kreivosios OA (garai, vanduo), OB (ledas, garai) ir OC (ledas, vanduo) atvaizduoja monovariantines sistemas. Pagaliau taškas O, kuriame sueina visos trys kreivosios, atvaizduoja nonvariantinę sistemą. Todel šitas taškas čia vadinas trigubu tašku.

Taigi heterogeninės pusiausviros klasifikacija remiasi kaip komponentų, taip ir laisvės laipsnių skaičiumi, ir todel iš vienos pusės kalbama apie 1, 2, 3 ir tt. komponentines sistemas, o iš antros pusės apie nonvariantines, monovariantines, dvivariantines ir tt. sistemas.

Pastaraisiais laikais Tammanas konstatavo trijų skirtingų kristališkų ledo formų buvimą, o Bridgmanas konstatavo dar buvimą ketvirtos ledo kristališkos formos. Taigi vanduo gali egzistuoti didesniame fazių skaičiuje kaip 3, bet niekuomet pusiausviroje negali būti daugiau fazių kaip 3. Įsivaizduokime, kad turime keturias vandens fazes kontakte. Pagal fazių taisyklę laisvės laipsnių skaičius bus tada toks: $n - r + 2 = 1 - 4 + 2 = -1$. Išeina neigiamas laisvės laipsnių skaičius, o tai negalima, nes neigiamas laisvės laipsnių skaičius yra be prasmės. Šitas pavyzdys aiškiai rodo fazių taisyklės naudingumą,

nes ta taisyklė sako, kad veltui bus gaišinama energija ir laikas, ieškant pusiausviros tarp keturių tos pačios komponentos fazių.

Kadangi yra daugiau kaip 1 kristališkų H_2O fazių, tai vanduo gali egzistuoti didesniame fazių skaičiuje negu 3, ir todel diagrama 16 piešinio neišreiškia visų galimų šiuo atsitikimu pusiausviros kombinacijų. Antra vertus, išreiškiant visas gali-



17 piešinys.

mas pusiausviros kombinacijas ta pačia diagrama, ji išeitų ypatingai paini ir nepakankamai ryški. Todel atskira diagrama išreiškiama skysto vandens ir įvairių ledo formų santykiai. 17 piešinys atvaizduoja šitą atskirą diagramą. Ir šitoje diagramoje temperatūros atidėtos abscisėmis nuo — 80° ligi +80°, o spaudimai ordinatėmis. Spaudimai čia išreikšti kilogramais 1 cm^2. plotui. Bet kadangi čionai tenka operuoti ypač dideliais

spaudimais, tai kad išvengtume didelių diagramos dimensijų, ordinatėmis atidėti spaudimai padalinti į 1000.

Šitoje diagramoje mes pradedame nagrinėjimą nuo trigubo taško O 16 piešinio diagramos, vadinasi pradedame nagrinėjimą nuo nonvariantinės sistemos: ledo, vandens ir garų. Šita sistema, kaip jau mes matėme, yra pusiausviroje +0,008° C temperatūroj ir 4,66 mm spaudime. Taigi mūsų diagramos didrodžiu šitas taškas O bus beveik ant abscisės taške 0°. Mes jau matėme, kad pakėlus truputį spaudimą ir sumažinus truputį temperatūrą, garų fazė išnyksta ir pasilieka monovariantinė sistema: ledas, vanduo. Šitos sistemos pusiausviros sąlygas išreiškia kreivoji OC (žiūr. 16 ir 17 pieš.). Taigi einant iš taško O ir didinant spaudimą mes gausime tolydinę kreivąją OC ligi taško C. Šitame kreivos taške pasireiškia diskontinuumas, kitaip sakant, kreivosios šlaitas griežtai keičiasi. Tas rodo aplamai, arba vienos fazės išnykimą, arba atsiradimą naujos fazės. Kalbamuoju atveju atsiranda nauja fazė, būtent nauja ledo forma, III ledas. Taškas C mūsų diagramoje atitinka spaudimą 2115 kilogr. 1 cm.² (apie 2115 atmosferų) ir temperatūrą — 22° C. Taigi taškas C yra trigubas taškas ir jis išreiškia pusiausvirą nonvariantinės sistemos: skystas vanduo, paprastas ledas, arba I ledas, ir III ledas.

Jeigu mes eidami iš taško C truputį pakelsime spaudimą ir temperatūrą, tai išnyks viena iš trijų fazių, būtent paprastas ledas, nes pagal Le Chatalier'o principą, keliant spaudimą ir temperatūrą sistema reaguos į tai tokia atmaina, kuri absorbuos šilimą ir tuo pačiu laiku ves prie tūrio mažėjimo. Vadinasi, paprastas ledas arba I ledas turės išnykti, nes III ledo tankumas yra didesnis kaip vandens tankumas, kitaip sakant, tirpstant III ledui tūris didėja. Keliant dabar pamažu spaudimą ir temperatūrą toliau, gausime kreivąją CD, kuri atvaizduoja monovariantinės sistemos vanduo + III ledas pusiausvirą. Šita kreivoji CD pasilieka tolydinė ligi taško D, kuris, taškas, atitinka spaudimą 3530 kilogr. 1 cm.² ir temperatūrą — 17° C. Čia kreivojoj CD reiškiasi įlūžimas arba įlinkimas, nes atsiranda nauja fazė, būtent ledas V. Taigi taškas D yra trigubas taškas, kuris atitinka nonvariantinės sistemos pusiausvirą: vanduo + III ledas + V ledas.

Atsirėmus taško D ir pakelus truputį temperatūrą ir spaudimą išnyksta viena fazė, būtent III ledas ir pasilieka monovariantinė sistema vanduo + V ledas, kurią atvaizduoja tolydinė kreivoji DE. Šitoje kreivojoje, keliant toliau temperatūrą ir spaudimą, reiškiasi įlinkimas taške E, nes šitame taške E pasirodo vėl nauja ledo forma, būtent VI ledas. Šitas taškas E atitinka spaudimą 6380 kilogr. ir temperatūrą + 0,16° C. Taigi taškas E taip pat yra trigubas taškas ir atvaizduoja nonvariantinę sistemą: vanduo + V ledas + VI ledas.

Keliant spaudimą ir temperatūrą taške E išnyksta fazė V ledas ir pasilieka monovariantinė sistema: vanduo + VI ledas, kurios pusiausvirą išreiškia tolydinė kreivoji. Išilgai tos kreivosios eita ligi spaudimo 20 000 kilogr. ir temperatūros + 80°C. ir nepastebėta jokio diskontinuumo, jokio įlinkimo. Tai konstatavo Bridgmanas. Vadinasi, ledas formos „VI ledas" kontakte su vandeniu gali egzistuoti + 80° C. temperatūroj.

Grįšme vėl prie taško C, kur mes turime pusiausviroje nonvarijantinę sistemą: vanduo + I ledas + III ledas, ir be galo mažai pakelsime spaudimą ir kiek žymiau pažeminsime temperatūrą. Išnyks viena fazė, būtent skystas vanduo, ir mes pasiliksime prie monovarijantinės sistemos: I ledas + III ledas kreivojoje CF, kuri bus tolydinė ligi taško F. Taške F, kuris atsako spaudimui 2170 kilogr. ir temperatūrai — 34,7° C reiškiasi įlinkimas, nes čia atsiranda dar nauja ledo forma, būtent II ledas. Taigi taškas F taip pat yra trigubas taškas ir atsako nonvarijantinės sistemos pusiausvirai: I ledas + III ledas + II ledas.

Žeminant toliau temperatūrą, lygiai ir spaudimą, išnyks viena iš trijų fazių, būtent III ledas ir mes atsidursime ant tolydinės kreivosios FR, kuri išreiškia pusiausvirą monovariantinės sistemos: I ledas + II ledas. Bet eidami iš taško F, galime atsidurti ir ant tolydinės kreivosios FR', kuri išreiškia nepastovią monovariantinės sistemos: I ledas + III ledas pusiausvirą. Tas rodo, kad atatinkamai žeminant temperatūrą taške F, ir mažinant spaudimą, gali išnykti arba III ledas, arba II ledas. Bet gali išnykti ir I ledas, jeigu mes taške F truputį pakelsime spaudimą ir temperatūrą. Tada mes atsidursime ant tolydinės kreivosios FS, kuri atvaizduoja pusiausvirą monovariantinės sistemos: II ledas + III ledas, ir būtent, pastovią

pusiausvirą. Taške S, kuris atitinka 3510 kilogr. spaudimą ir —24,3° C. temperatūrą, turime nonvariantinę sistemą: II ledas + III ledas + V ledas.

Taigi šitoje diagramoje mes turime iš viso 6 trigubus taškus: O, C, D, E, F ir S, kurie atsako 6 nonvariantinėms sistemoms komponentos H_2O. Šita diagrama sako, kad II ledas negali būti pusiausviroje su skystu vandeniu ir, kad VI ledas gali egzistuoti virš 0° ir net temperatūroj + 80°C., o III ledas ir V ledas gali egzistuoti žymiai žemesnėmis temperatūromis kaip O ir dideliais spaudimais. Be to, iš šitos diagramos aišku, kad III ledas, V ledas ir VI ledas yra tankesni kaip vanduo. Vadinasi, didinant spaudimą, šitų ledo formų tirpimo temperatūra kyla. Taigi šitos trys ledo formos nereiškia regeliacijos fenomeno.

Čia kalbama apie I, II, III, V ir VI ledo formas ir praleista IV forma todel, kad Tammanas manė, kad jis konstatavo IV ledo buvimą, bet Bridgmanas savo eksperimentais negalėjo patvirtinti Tammano davinių. Taigi IV ledo buvimo ar nebuvimo klausimas pasilieka atviras.

Visai negalima iš anksto numatyti buvimo tų ar kitų trigubų taškų arba tų ar kitų ledo formų. Šitie dalykai gali būti nustatyti tiktai eksperimentais, išreiškiant eksperimentų davinius kreivosiomis linijomis. Tokių kreivųjų šlaitai ir diskontinuumai arba įlinkimai pasirodo, išreiškiant jomis tos ar kitos fizinės savybės nagrinėjamos sistemos atmainas. Taip ir elgiasi Tammanas ir Bridgmanas ir taip elgiamasi aplamai nagrinėjant įvairių sistemų pusiausviras. Tarp kitko Bridgmanas sekė vandens kompresiją piezometru iš plieno su storomis sienomis, smarkiai įvairindamas vandens padėtį temperatūros ir spaudimo atžvilgiu. Tokiu būdu ir buvo konstatuoti visi tie įlinkimai ir visos tos tolydinių kreivųjų dalys, kurias atvaizduoja 17 piešinio diagrama.

Aplamai nagrinėjant heterogeninę įvairių įvairiausių sistemų pusiausvirą, sekamos tokios sistemų fizinės savybės: 1. tūrio atmainos piezometru arba dilatometru; 2. garų spaudimas tensiometru arba kitu kokiu būdu;3. tirpingumo atmainos; 4. sistemos ataušimas arba šildymas (termoanalitinis metodas); 5. optiškos savybės, sakysim šviesos lūžimas, atspindis, interferencija, absorbcija ir pan.; 6. elektrinės savybės, būtent: elektros

sistemos laidumas ir elektrovaromoji jėga; 7. klampumo matavimai.

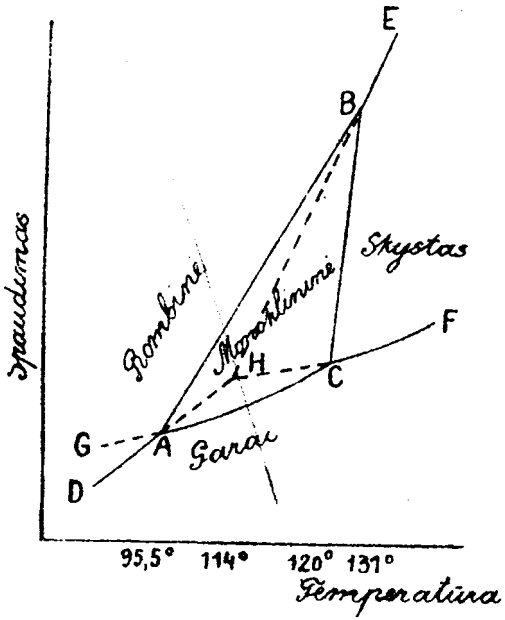
Paimsime dar vieną pavyzdį vienkomponentinės sistemos, būtent sierą. Kieta siera duoda kristalus dviejų formų, rombinės ir monoklininės sistemų. Be to, siera būna skystoje ir dujinėse padėtyse. Taigi paprasčiausiu atsitikimu komponenta siera sudaro keturias fazes. Šitų fazių pusiausviros santykius dabar ir peržiūrėsime, sekdami sistemos tūrio atmainas, vadinasi naudodamiesi dilatometru.

Paprastai sieros milteliai susideda iš mažučių kristalų rombinės formos. Greitai kaitinant tokią rombinę sierą, ji tirpsta 114° C. temperatūra. Jeigu sierą (kietą) palaikyti kurį laiką temperatūrose tarp 96°C ir 114°C, tai ji pereina iš rombinės į monoklininę kristalinę formą. Šita monoklinė sieros forma tirpsta 120°C temperatūra.

Ta temperatūra, kuria abidvi kristalinės sieros formos yra pusiausviroje, vadinasi perėjimo temperatūra. Termodinaminė tokios pusiausviros sąlyga, kaip mes jau anksčiau matėme, yra garų spaudimo lygybė rombinės ir monoklininės sierų. Turint dilatometre sieros miltelius kokiame nors neutraliame skystime, kuriame siera netirpsta arba labai mažai tirpsta, pavyzdžiui ksilole, galima sekti šitos sistemos tūrio atmainas, atsargiai šildant ją arba atsargiai vėsinant. Tas temperatūros taškas, kuris atitiks minimum tūrio pasikeitimą, ir bus perėjimo taškas. Tokiu būdu Reicheris ir kiti nustatė 95,5°C kaipo sieros perėjimo tašką.

18 piešinio diagrama (PT diagrama) atvaizduoja įvairių sieros fazių pusiausvirą. Čia vėl abscisėmis atidedama temperatūra, o ordinatėmis spaudimas. Mes pradedame nuo taško A, kuris yra perėjimo taškas ir atitinka temperatūrą 95,5°. Taškas A reiškia nonvariantinę sistemą, nes čia mes turime pusiausviroje dvi kietas sieros formas, būtent rombinę ir monoklininę, ir garus. Taigi taškas A yra trigubas taškas. Pažeminus temperatūrą, ir truputį sumažinus spaudimą, išnyks viena iš fazių, būtent monoklininė siera, ir mes pasiliksime prie monovariantinės sistemos: rombinė siera + garai, kurios pusiausvirą atvaizduoja tolydinė kreiva AD. Šitoje kreivoje mes turime žemesnes temperatūras kaip 95,5° ir todel čia pastovi forma yra rombinė siera kontakte su garais.

Grįžę į tašką A pakelsime truputį temperatūrą ir spaudimą. Vėl išnyks viena iš fazių, būtent rombinė siera. Le Chatelier'o principu sistema atsakys tokia atmaina, kuri yra susijus su šilimos absorbcija ir tūrio sumažėjimu. Kadangi lyginamasai tūris monokliniņės sieros yra mažesnis, kaip rombinės sieros, tai išnyks rombinė siera ir mes pasiliksime prie monovariantinės sistemos: monoklinė siera + garai, kurios pusiausvirą atvaiz-



18 piešinys.

duoja tolydinė kreivoji AC. Taigi kreivąsias AD ir AC galima pavadinti rombinės ir monokliniņės sieros garų spaudimo kreivosiomis.

Eidami išilgai kreivosios AC, pasieksime tašką C, kuriame pasirodys šitos kreivosios įlinkimas, nes čia atsiras nauja fazė, būtent skysta siera. Taigi taškas C, kuris atitinka 120° temperatūrą ir yra monokliniņės sieros tirpimo temperatūra, yra trigubas taškas ir atitinka pusiausvirą nonvariantinės sistemos: monoklininė siera, skysta siera ir garai.

Jeigu dabar šitame taške mes truputį pakelsime temperatūrą ir spaudimą, tai viena iš trijų fazių išnyks ir pagal Le Chatelier'o

principa išnyks ta, kuri bus surišta su šilimos absorbcija ir su tūrio sumažėjimu. Tokia fazė čia bus kieta mononklininė siera. Taigi mes pasiliksime prie monovariantinės sistemos: skysta siera, garai. Šitos sistemos pusiausvirą atvaizduoja kreivoji CF, kuri yra ne kas kita, kaip skystos sieros garų spaudimo kreivoji.

Jeigu taške C padidinti spaudimą paliekant temperatūrą nepakeitus, tai išnyks garų fazė ir mes turėsime monovariantinę sistemą: monoklininė siera + skysta siera. Keliant spaudimą labiau, reikės atatinkamai kelti ir temperatūrą, kad paliktų pusiausviroje šita monovariantinė sistema. Tiksliai kalbant, keliant spaudimą toliau, savaime nusistatys ir atatinkama pusiausviros temperatūra monovariantinei sistemai: monoklininė siera + skysta siera. Stačiai kylanti kreivoji CB yra šitos pusiausviros išraiška.

Grįšime dabar vėl prie taško A ir, nekeisdami temperatūros, padidinsime spaudimą. Pagal Le Chatelier'o principą išnyks garų fazė ir mes pasiliksime prie monovariantinės sistemos: rombinė siera + monoklininė siera. Keliant spaudimą labiau automatiškai nusistatys tam spaudimui atatinkama temperatūra arba pusiausviros temperatūra dviejų sieros formų kietoje padėtyje. Stačiai kylanti kreivoji AB yra tos pusiausviros išraiška. Pasiekę 1288 atmosferų spaudimą ir 151°C temperatūrą, pasieksime tašką B, kuriame dalis rombinės sieros sutirps.

Taigi taškas B yra trigubas taškas ir atvaizduoja pusiausvirą nonvariantinės sistemos: rombinė siera + monoklininė siera + skysta siera. Jeigu dabar taške B mes dar padidinsime spaudimą, tai viena iš trijų fazių išnyks ir būtent monoklininė siera, nes Le Chatelier'o principu sistema reaguos tūrio sumažėjimu į spaudimo pakilimą, o kaip jau mes matėme, tirpstant monoklininei sierai tūris mažėja. Keliant labiau spaudimą vėl automatiškai nusistatys ir pusiausviros temperatūra monovariantinei sistemai: rombinė siera + skysta siera. Taigi kreivoji BE yra ne kas kita, kaip tirpimo kreivoji rombinės sieros. Viršuje pažymėta rombinės sieros tirpimo temperatūra 151° yra, iš visų galimų tirpimo temperatūrų, žemiausia.

Visos anksčiau aprašytos kreivosios linijos ir trigubi taškai liečia pastovią pusiausvirą įvairių fazių monokomponentinės sistemos — siera. Bet yra dar ir nepastovi pusiausvira įvairių

sieros fazių. Iš tikrųjų, jeigu mes paėmę rombinės sieros gabaliuką staiga jį pašildysime, tai, kaip jau mes matėme, tasai gabaliukas sutirps temperatūra 114°, kuri atitinka tašką H 18 piešinio diagaramoje. Tą patį tašką H mes pasieksime iš pusiausviros skystos sieros ir garų, kurią atvaizduoja kreivoji CF, būtent staiga ataušinę šitą sistemą. Mes tada gausime peršaldytą skystą sierą (priminsime, kad C reiškia monoklininės sieros tirpimo temperatūrą, būtent 120° C.). Pagaliau tą patį tašką H mes galime pasiekti iš pusiausviros rombinės ir skystos sieros, kurią atvaizduoja kreivoji BE. Mes pasieksime šitą tašką H taip pat staiga ataušinę šitą sistemą ir atitinkamai sumažinę spaudimą. Taigi taškas H yra trigubas taškas, kuriame sueina ištiestos atgal tolydiniai kreivosios CF ir EB ir ištiesta tolydžiai į priekį kreivoji DA. Tai yra nonvariantinė sistema: monoklininė siera + rombinė siera + skysta siera pusiausviroje. Bet šita pusiausvira yra nepastovi ir tuo nonvariantinė sistema H skiriasi nuo nonvariantinės sistemos B, kur mes turime pusiausviroje tas pačias sieros fazes, tiktai taške B ta pusiausvira pastovi. Nepastovumas sistemos H pasireiškia tuo, kad ji savaime pereina į sistemą, kurią atvaizduoja kreivoji linija AC ir, būtent, pereina išilgai vertikalės linijos, ištiestos iš taško H, kol bus pasiekta linija AC, nesikeičiant temperatūrai. Bet linija AC atvaizduoja pastovią pusiausvirą monoklininės sieros ir garų. Taigi pereinant iš taško H į liniją AC išnyksta rombinė siera.

Ir pažymėta punktyru linija AG yra nepastovios pusiausviros išraiška monoklininės sieros ir jos garų. Šita linija AG yra tolydinis ištęsimas atgal linijos AC. Ir čia monovariantinės sistemos nepastovumas pasireiškia tuo, kad padėtys bet kuriame linijos AG taške savaime keičiasi, kol bus pasiekta padėtis linijoj AD ir, keičiasi išilgai vertikalinės linijos, ištiestos iš bet kurio taško linijos AG, kol bus pasiekta linija AD. Linijos AG nepastovi forma yra monoklininė siera. Mes jau matėme, kad nepastovi forma pasižymi didesniu garų spaudimu, nekaip pastovi forma (priminsime peršaldytą vandenį). Taigi ir čia monoklininės sieros linijoj AG garų spaudimas yra didesnis, kaip rombinės sieros garų spaudimas linijoj AD. Todel atmaina savaime eina ta prasme, kad monoklininė siera virsta rombine siera.

Apibendrindami visa tai, kas aukščiau pasakyta apie heterogeninę pusiausvirą vienkomponentinės sistemos — siera, mes turime tokias sistemas:

I. keturios nonvariantinės sistemos:

A — perėjimo taškas rombinės ir monokliniņės sierų, kitaip sakant, heterogeninė pusiausvira trijų fazių: rombinė siera + monokliniņė siera + garai;

B — tirpimo taškas rombinės sieros (+ 151° C.). Tai yra pusiausvira rombinės sieros, monokliniņės sieros ir skystos sieros;

C — monokliniņės sieros tirpimo taškas (+ 120° C.). Tai yra pusiausvira monokliniņės sieros, skystos sieros ir garų;

H — heterogeninė pusiausvira rombinės sieros, monokliniņės sieros ir skystos sieros. Šita pastaroji pusiausvira nepastovi, o pirmosios trys pastovios.

II. Dešimt monovariantinių sistemų (pusiausvira dviejų fazių):

kreivoji AD — garų spaudimo kreivoji rombinės sieros;

kreivoji AC — monokliniņės sieros garų spaudimo kreivoji;

CF — skystos sieros garų spaudimo kreivoji;

CB — monokliniņės sieros tirpimo kreivoji (pusiausvira monokliniņės ir skystos sierų įvairiais spaudimais);

BE — rombinės sieros tirpimo kreivoji;

AB — pasiausvira rombinės ir monokliniņės sierų įvairiais spaudimais. Kitaip sakant, šita kreivoji išreiškia priklausomybę perėjimo taško nuo spaudimo.

GA yra kreivoji nepastovios pusiausviros monokliniņės sieros ir garų. Be to, mes turime nepastovias monovariantines sistemas: AH — rombinė siera + garai, HC — skysta siera + garai ir BH — rombinė siera + skysta siera. Taigi iš viso mes turime 6 pastovias monovariantines sistemas ir 4 nepastovias.

III. Keturios bivariantinės sistemos, apimtos plotų, būtent:

rombinė siera — plotas į kairę pusę nuo DABE;

skysta siera — į dešinę pusę nuo FCBE;

garai — žemiau linijos DACF, ir

monokliniņė siera — plotas ABC.

Šitie plotai nustato temperatūros ir spaudimo ribas, kuriose gali egzistuoti viena iš keturių sieros fazių.

Pažymėsime baigdami sieros aprašymą, kad duotoji čia mūsų diagrama toli gražu neapima visų pusiausviros atsitikimų, liečiančių komponentą — sierą. Kaip mes pamatysime toliau, skysta siera nevisuomet yra homogeninis skystimas, kitaip sakant, ir skysta siera reiškia dvi alotropines formas. Taigi, atmindami dar ir kitas sieros formas, gautume pilną diagramą, bet ji atrodytų labai paini. Mes davėme čia prastesnę schemą, kad taikinimas fazių taisyklės pradedantiems būtų iš karto aiškesnis.

Iš kitų vienkomponentinių sistemų paminėsime čia trumpai alavą, kuris kietoje būklėje būna dvejose formose: balto ir pilko alavo pavidalo. Perėjimo tašką šitų dviejų alavo formų galima nustatyti elektrometriškai. Mes galime sudaryti galvaninį elementą, paėmę kokios nors alavo druskos tirpalą ir įmerkę į šitą tirpalą du elektrodus: vieną pilko alavo, o kitą balto alavo. Tokia kombinacija pasižymės tam tikra elektrovaromąja jėga, nes elektrodai bus skirtingi. Bet pasiekus temperatūrą, kuria yra pusiausvira pilko ir balto alavo, elektrovaromoji jėga pasidarys lygi nuliui, nes pusiausviroje abidvi alavo formos pasižymės tuo pačiu garų spaudimu ir ta pačia laisva energija. Todel įdėję galvaninį elementą į tynę, nuosakiai kelsime tos tynės temperatūrą ir seksime galvanometru elektrovaromąją jėgą. Temperatūra 20° elektrovaromoji jėga pasidarys lygi nuliui. Tai ir bus perėjimo taškas tarp balto ir pilko alavo.

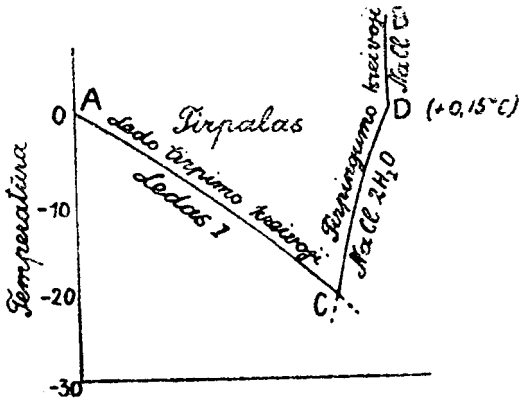
§ 7. Dvikomponentinės sistemos: skysti tirpalai, kieti mišiniai, kieti tirpalai ir chemijos junginiai. Skysti mišiniai. Skysti kristalai. Dvikomponentinės sistemos: Na_2SO_4 ir H_2O, Fe_2Cl_6 ir H_2O. Dehydracijos procesas. Alotropija. A. Smitso teorija.

Užsiimsime dabar dvikomponentinėmis sistemomis, pavyzdžiui sistema NaCl ir H_2O. Silpnas druskos tirpalas vandeny sudaro tokią dvikomponentinę sistemą iš dviejų fazių: skystos ir garų. Vadinasi, šita sistema, fazių taisykle, yra bivariantinė. Ji aiškiai bus apibrėžta užfiksavus koncentraciją ir temperatūrą, nes tada aiškiai bus apibrėžtas garų spaudimas, arba užfiksavus temperatūrą ir garų spaudimą, nes tada aiškiai bus apibrėžta koncentracija, arba užfiksavus garų spaudimą ir koncentraciją, nes tada aiškiai bus apibrėžta temperatūra.

Jeigu mes dabar imsime vėsinti tokį silpną NaCl tirpalą, tai pasiekus kiek žemesnę temperatūrą negu nulis, pasirodys trečia fazė — ledas, ir mes tokiu būdu turėsime monovariantinę sistemą. Bet išsiskyrus nedideliam ledo kiekiui, druskos koncentracija padidės ir reikės labiau pažeminti temperatūra, kad išsiskirtų daugiau ledo ir t. t. Atidėdami abscisėmis druskos koncentracijas, o ordinatėmis atitinkančias tas koncentracijas temperatūras, kuriomis išsiskiria ledas iš tirpalo, mes gausime kreivąją AC (žiūr. 19 pieš. diagramą), kurią galima pavadinti ledo tirpimo kreivąja priklausomybėje nuo druskos koncentracijos. Bet šita ledo tirpimo temperatūros depresija turi savo ribas, nes druskos tirpingumas vandeny, puolant temperatūrai, pasiekia tam tikrą ribą. Taigi, žemindami temperatūrą, galų gale pasieksime tokią padėtį, kada iš tirpalo, tuo pačiu laiku, išsiskirs ledas ir kristalizuosis druska, ir tokioje pat proporcijoje, kaip šitos komponentos randasi tirpale, ir temperatūra nebe-

sikeis. Šita padėtis bus pasiekta temperatūra — 22° C. ir koncentracija apie 30% druskos. Tai bus taškas C.

Mes galime pasiekti tą patį tašką paėmę stiprų tirpalą NaCl temperatūra aukštesne negu O° ir taip pat vėsindami šitą tirpalą. Sotus tirpalas aukštesne temperatūra negu O° bus persotintas tirpalas žemesne temperatūra ir todel čia taip pat pasirodys nauja fazė, bet ta fazė bus kristalai NaCl. Taigi žemindami toliau temperatūrą mes visą laiką kristalizuosime druską. Atidėdami abscisėmis druskos koncentracijas, o ordi-



19 piešinys.

natėmis atitinkančias tas koncentracijas temperatūras gausime kreivąją BDC, kurią galima pavadinti druskos tirpingumo kreivąja. Einant išilgai šitos kreivosios, taip pat bus pasiektas tas pats taškas C, kada iš tirpalo išsiskiria ledas ir druskos kristalai toje pačioje proporcijoje, kurioje šitos komponentos sudaro tirpalą. Taigi taškas C yra susikirtimo taškas ledo tirpimo kreivosios AC ir druskos tirpingumo kreivosios BDC. Tas taškas reiškia čia nonvariantinę sistemą, nes čia mes turime keturias fazes, sudarytas dviem komponentomis: tirpalas vandens garai, ledas ir druskos kristalai. Šita nonvariantinė sistema elgiasi čionai, kaip tikras cheminis junginys ta prasme, kad atimant toliau nuo sistemos šilimą, temperatūra nebesikeis, pasiliks pastovi, o į mūsų pastangas pažeminti temperatūrą, sistema atsakys tik išskyrimu ledo ir druskos. Tokiu būdu pasiekę padėtį C ir atimdami šilimą, nuolatine temperatūra visą tirpalą paversime kieta sistema. Taigi taškas C yra labai pana-

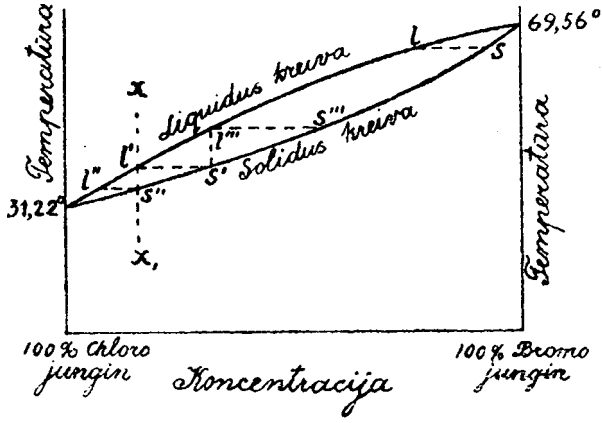
šus į tirpimo tašką homogeninės medžiagos, kurios sudėtis išreiškiama tam tikra chemine formule. Šitas taškas iš pradžios buvo pavadintas kryohydrišku tašku, nes buvo manoma, kad pasiekus šitą tašką išsiskiria iš tirpalo kristalohidratas $NaCl . 2H_2O$. Bet mikroskopiški tyrinėjimai parodė, kad mes čia turime kietą heterogeninę sistemą, būtent mišinį ledo kristalų ir kristalohydrato NaCl . 2HO. Taigi šitas taškas C tapo pavadintas eutektikos tašku. Tasai eutektikos taškas skiriasi nuo tirpimo taško tik tuo, kad pirmuoju atveju iš homogeninio tirpalo susidaro heterogeninė kieta sistema, tuo tarpu, kai pastaruoju atveju iš homogeninės skystos fazės susidaro taip pat homogeninė kieta fazė.

Kristalizuojant iš tirpalo druską didesne temperatūra, nekaip 0,15° C. gaunasi kristalai NaCl, o žemiau šitos temperatūros kristalai $NaCl . 2H_2O$ (kristalohydratas). Taigi aukštesne, nekaip 0,15° temperatūra kristalo hydratas yra nepastovi forma, kaip tai matyti ir iš to, kad aukštesne už šitą temperatūrą kristalo hydrato tirpingumas yra didesnis, kaip NaCl tirpingumas (tai matyti tolydžiai išviesus to kristalohydrato tirpingumo kreivąją CD). Aplamai, kaip jau mes matėme, nepastovios formos visuomet pasižymi didesniu garų spaudimu, kaip pastovios formos, lygiai kaip ir didesniu tirpingumu. Einant tais pačiais sumetimais žemesne negu 0, 15° C. temperatūra nepastovi forma yra NaCl, nes jos tirpingumas žemesne nekaip 0,15° C. temperatūra yra didesnis, kaip $NaCl . 2H_2O$ tirpingumas, kaip tai matyti ištiesus tolydžiai NaCl tirpingumo kreivąją BD.

Pridursime čia dar, kad eutektikos taškų nustatymas turi didelės reikšmės metalurgijoje, ypač tyrinėjant kietus homogeninius mišinius, tirpalus ir lydinius, kuriuos sudaro įvairūs metalai ir kurie turi didelės techinkai reikšmės.

Užsiimsime dabar kietais mišiniais ir tirpalais. Kada iš skysto homogeninio mišinio abidvi to mišinio dalys išsiskiria tuo pačiu laiku kietoje formoje (išsiskiria simultaniškai) įvairiais „tirpimo taškais", tai tada abidvi kietos sudėtinės dalys sudaro kietus tirpalus (arba kietus homogeninius mišinius). Parodysime keliais pavyzdžiais, kaip galima išspręsti įvairius klausimus, išreiškiant santykius šitoje srityje diagramomis (grafiškai). Šitoje srityje mes susiduriame su trimis charakteringais kreivųjų tipais. Pirmąjį tipą atvaizduoja 20 piešinio diagrama. Čia ordinatėmis

atidėtos tirpimo temperatūros (arba stingimo temperatūros, jeigu išeinama iš skystos fazės), o abscisėmis atidėtos komponentų koncentracijos. Čia mes turime dvi komponentas, kurios sudaro kietus homogeninius mišinius arba tirpalus bet kurioje proporcijoje. Viena iš tų komponentų chloro-cinamono aldehydas $C_6H_5 \cdot CH : CCl . COH$, kurio tirpimo temperatūra yra 31,22° C., antra komponenta bromo-cinamono aldehydas $C_6H_5 . CH : CBr . COH$, kurio tirpimo temperatūra yra 69,56° C. Bet kurio mišinio tirpimo temperatūra yra čia tarp komponentų tirpimo temperatūrų. Jeigu mes pradėsime nuo gryno bromo-cinamono aldehydo kietoje būklėje, vadinasi žemesne



20 piešinys.

temperatūra nekaip 69,56°C. ir pridėsime truputį chloro-cinamono aldehydo, tai tirpimo temperatūra bus žemesnė kaip 69,56°. Juo daugiau mes pridėsime chloro-cinamono aldehydo, juo didesnė bus tirpimo temperatūros depresija. Apatinė kreivoji 20 pieš. diagramoje ir išreiškia šituos santykius. Šita kreivoji rodo, kad tirpimo temperatūros įvairių homogeninių mišinių arba tirpalų, kuriuos bet kuriomis proporcijomis sudaro kalbamos dvi komponentos, yra tarp tirpimo temperatūrų abiejų komponentų. Apatinė kreivoji čia vadinasi s o l i d u s kreivoji. Viršutinė kreivoji vadinasi l i q u i d u s kreivoji. Tai yra stingimo kreivoji įvairių tirpalų, kuriuos sudaro kalbamos čia komponentos. Atvaizduota čia diagrama sako, kad pereinant iš skystos būklės į kietą būklę ta pačia temperatūra, fazių sudėtis keičiasi, kitaip

sakant, skystos ir kietos fazių sudėtys kiekvienu stingimo momentu nevienodos. Paimsime viršutinės „liquiduso" kreivosios tašką l ir apatinės „soliduso" kreivosios tašką s. Abudu šitie taškai atitinka tą pačią temperatūrą, bet koncentracija komponentų tirpaluose, kuriuos atvaizduoja šitie du taškai, yra skirtinga. Taip taške s, t. y. kietoje fazėje bromo-cinamono aldehydo koncentracija yra žymiai didesnė kaip taške l, t. y. skystoje fazėje. Taigi pereinant iš skystos į kietą fazę arba atvirkščiai, koncentracija keičiasi. Pažymėsime ta pačia temperatūra koncentraciją pridedamosios komponentos skystoje fazėje ženklu x_1 ir kietoje fazėje ženklu x_2. Tada tirpimo arba stingimo temperatūros depresija bus: $-\Delta T = RT^2\frac{(x_1-x_2)}{L}$. Čia L reiškia slaptą antrosios komponentos tirpimo šilimą. Aišku, kad tiktai tais atvejais, kada $x_1 = x_2$, abidvi kreivosios susilieja; vadinasi, tik tokiais atvejais, kada skystos ir kietos fazių sudėtis yra ta pati, mes turėsime ne dvi tirpingumo kreivąsias, o tik vieną, ir tada turėsime aiškiai apibrėžtą tirpimo arba stingimo tašką. Kalbamame gi atvejuje tokio aiškiai apibrėžto taško nėra. Perėjimas iš kietos fazės į skystą arba atvirkščiai, užima čia tam tikrą temperatūros intervalą. Ištiesime per kreivąsias liniją xx' lygiagrečiai temperatūros linijai. Šita linija atitinka tam tikrą koncentraciją C. Aišku, kad perėjimas iš skystos fazės taške l' į kietą fazę tos pačios koncentracijos taške s'' įvyks per „temperatūros intervalą" l' s'', kuris kai kada vadinasi „kristalizacijos intervalas".

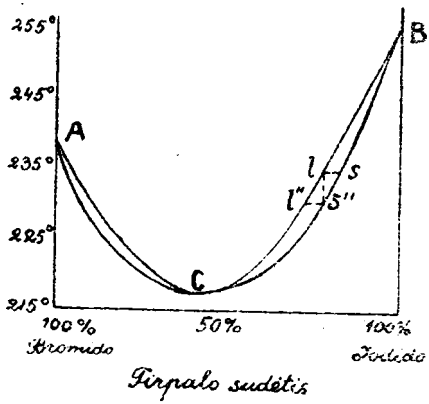
Savaime suprantama, kad visais tais atvejais, kada mes norime gauti kietą homogeninį mišinį išeidami iš skysto homogeninio mišinio, turime pasirūpinti, kad ataušimo procesas būtų lėtas, nes sudėties vienodumas gali būti pasiektas čionai tik difuzijos keliu, o difuzija yra lėtas procesas, ypač kietoje fazėje. To paties principo prisilaikoma atleidžiant kietą užgrūdytą metalą. Toksai metalas šildomas ligi temperatūros daugiau ar mažiau žemesnės kaip jo tirpimo temperatūra ir paskui pamaži vėsinamas. Čionai mes kaip tiktai turime difuziją kieto kūno kietame kūne, o difuzijos priežastis čia taip pat yra nuolatinis sudėties kitėjimas.

Suprantama taip pat, kad tokiais atsitikimais, kada pereinant iš kietos būklės į skystą arba atvirkščiai sudėtis kinta,

negalima visai atskirti vienos komponentos nuo kitos frakcine kristalizacija. Abiejų komponentų perskyrimas tokiais atvejais bus tik pusėtinas.

Metalai auksas ir platina sudaro lydinius bet kuria proporcija kaip ir chloro-cinamono aldehydas ir bromo-cinamono aldehydas, ir todel minėtų metalų santykiai išreiškiami tokia pat diagrama kaip 20 piešinio.

Gyvsidabrio jodidas HgJ_2 (tirpimo temperatūra 255°) ir gyvsidabrio bromidas $HgBr_2$ (tirpimo temperatūra 236,5°) taip pat sudro kietus tirpalus bet kuria proporcija. Bet išreikšdami tų

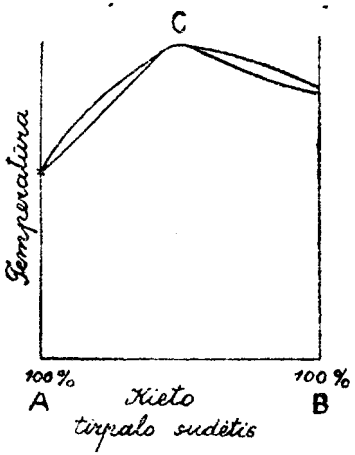


21 piešinys.

dviejų druskų santykius grafiškai (žiūr. 21 pieš. diagramą), gausime kreivąją antrojo tipo. Čionai taip pat turime ir „liquidus" kreivąją, viršutinę, ir „solidus" kreivąją, apatinę, kaip ir ką tik aprašytame atsitikime. Bet čionai liquidus ir solidus kreivosios susilieja taške c. Taip, taške l, skystoje fazėje sudėtis yra 75% HgJ_2 ir 25 % $HgBr_2$, o taške s kietoje fazėje turime 80 % HgJ_2 ir 20 % $HgBr_2$. Bet taške c ir skystos ir kietos fazės sudėtis yra ta pati, būtent apie 50 % ir vienos ir antros komponentų. Taigi taškas c yra aiškiai apibrėžtas tirpimo taškas nurodytos sudėties kieto tirpalo, nes čionai skysta ir kieta fazė reiškia tą pačią sudėtį ir tuo taškas c skiriasi nuo eutektikos taško, kuriame skysta ir kieta fazė taip pat turi tą pačią sudėtį, bet kieta sistema yra heterogeninė.

Trečiąjį kreivųjų tipą atvaizduoja 22 piešinio diagrama. Šitas tipas pasireiškia labai retai ir liečia daugiausia homogeninius tir-

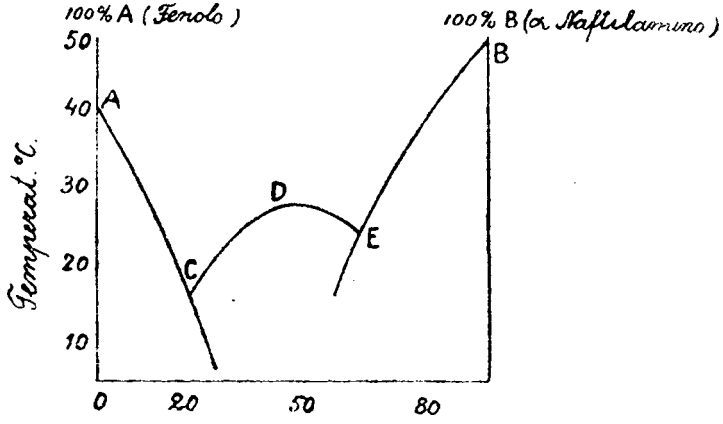
palus arba mišinius, kuriuos sudro optiški izomerai, kaip, pavyzdžiui, dešinysis ir kairysis karvoksimai. Ir čia mes turime dvi kreivąsias: solidus ir liquidus, ir čia tos kreivosios susilieja viename taške. Bet šičia tos kreivosios yra iškilios ir bendras abiejų taškas yra maksimum tirpimo taškas, tuo tarpu kaip 20 piešinio diagramos kreivosios įdubusios ir bendras jų taškas c yra minimum tirpimo taškas. Reikia pabrėžti, kad trečiojo tipo diagramoje nėra eutektikos taškų iš abiejų maksimum tirpimo taško pusių.



22 piešinys.

Paimsime pagaliau tokį atsitikimą, kur dvi komponentos kietoje būklėje sudaro tikrą cheminį junginį. Tokį atsitikimą mes turime pavyzdžiui paėmę kietą α-naftilaminą $\alpha C_{10}H_7NH_2$ (tirpimo temperatūra 48,3°) ir kietą fenolą C_6H_5OH (tirpimo temperatūra 40,4°). Išreikšdami santykius šitų dviejų komponentų grafiškai, gausime diagramą, kurią atvaizduoja 23 piešinys. Šitoje diagramoje kreivoji BE yra naftilamino tirpimo kreivoji, pridedant prie naftilamino įvairius fenolo kiekius. Kreivoji AC taip pat yra tirpimo kreivoji fenolo, pridedant įvairius naftilamino kiekius. Abidvi kreivosios reiškia čionai normalų elgesį todel, kad aplamai primaišant prie vienos medžiagos antrą medžiagą, pirmosios medžiagos tirpimo temperatūra puola. Bet tai turi vietos tol, kol sakysime, kreivojoj AC bus pasiektas taškas C. Pridedant daugiau naftilamino, kaip atitinka šitą tašką C, fenolo tir-

pimo temperatūra ima kilti ir pasiekia maksimumą taške D. Taip pat pridedant prie naftilamino fenolo, naftilamino tirpimo temperatūra puola, kol bus pasiektas taškas E. Pridedant daugiau fenolo, naftilamino tirpimo temperatūra ima kilti ir pasiekia maksimumą tam pačiam taške D, kaip ir fenolo tirpimo temperatūra. Taškas D kaip tiktai atitinka lygias koncentracijas (50 %) vienos ir antros komponentų. Ir šitame taške D skysta fazė turi tą pačią sudėtį kaip ir kieta fazė. Taigi mes čia turime tokį reiškinį, kuriuo charakterizuojasi grynai cheminis junginys, suda-



23 piešinys.

rytas pagal stechiometriškus dėsnius. Ir iš tikrųjų, kristalizuojant medžiagą temperatūra atitinkančia tašką D, gaunasi kristalai tokios sudėties: $\alpha C_{10}H_7 \cdot NH_2 + C_6H_5OH$ (tikras molekulinis arba kompleksinis junginys). Iš abiejų pusių maksimum taško D, turime taškus E ir C, kuriuose sueina dvi kreivosios. Taigi šitie du taškai yra eutektikos taškai (žiūr. 19 pieš.) ir tuose taškuose išsiskiria kieta sistema tos pačios sudėties kaip ir skysta fazė. Bet ta kieta sistema taške E ir taške C yra heterogeninė, nes vienu ir antru atveju turime agregatą kristalų vienos ir antros medžiagos, tuo tarpu, kaip taške D, kieta sistema yra homogeninė, nes čia turime homogeninį mišinį abiejų medžiagų kietoje būklėje, kitaip sakant, kristalus, sudarytus simultaniškai naftilamino ir fenolo.

Kai kurie metalų lydiniai, pavyzdžiui magnio ir alavo, reiškia tokius pat santykius. Tarp kitko magnis ir alavas duoda tokios sudėties lydinį: Mg_2Sn.

Taigi panašiomis diagramomis visuomet galima išspręsti klausimus, ar dvi komponentos sudaro tik homogeninius mišinius, ar tam tikroje proporcijoje chemijos junginį. Jeigu stebint tirpimo temperatūrą pasireiškia maksimumas tarp dviejų eutektikos taškų, tai toksai maksimumas visuomet yra chemijos junginio susidarymo pažymis.

Paliesime čia dar skystų mišinių klausimą, nes dviejų skystimų perskyrimas frakcinės destiliacijos keliu turi didelės reikšmės ir laboratorijoje, ir technikoje. Klasišką šituo klausymu darbą yra atlikęs garsus rusų chemikas D. Konovalovas (žiūr. Wied. Ann. 14, 34, 1881).

Kada du skysčiai visiškai nesimaišo, tai tokių skysčių garų spaudimas yra visuomet lygus jų parcialinių spaudimų sumai. Taigi destiliuojant tokius du skysčius destiliate mes gausime vėl abudu skysčius tokiais kiekybiniais santykiais, kurie atitinka tų skysčių garų parcialinių spaudimų santykius. Taigi čia destiliacija vieno skysčo visiškai nepareina nuo kito skysčio. Reikia tačiau pasakyt, kad tikrenybėje tokių skysčių, kurie visiškai nesimaišo, nėra. Taigi praktiškos reikšmės turi tik toki skysčiai, kurie arba tik iš dalies maišosi vienas su antru arba visai susimaišo, t. y. sudaro homogeninius tirpalus bet kuria proporcija. Jeigu mes paimsime du tokius skysčius, pav. vandenį ir eterį, kurie tik iš dalies maišosi vienas su antru, tai destiliuodami tokią sistemą, gausime destiliatą aiškiai apibrėžtos sudėties, kol turime abudu skysčius kaipo skirtingas fazes. Iš tikrųjų, šituo atsitikimu mes turime dvi komponentas ir tris fazes, būtent: dvi skystas ir vieną garų fazę (abiejų skysčių garų mišinys). Vadinasi, mes tada turėsime monovariantinę sistemą, kurios stovis bus aiškiai apibrėžtas, jeigu mes fiksuosime vieną iš parametrų, sakysime temperatūrą. Tada garų spaudimas ir komponentų koncentracijos mišiny bus aiškiai apibrėžtas ir todel destiliato sudėtis bus aiškiai apibrėžta. Bet jeigu destiliuojant vienas iš skystimų, sakysime eteris, išnyks, tai mes pasiliksime prie dviejų komponentų ir dviejų fazių. Skysta fazė bus eterio tirpalas vandeny, o garų fazė bus vandens ir eterio garų mišinys. Destiliuojant šitą sistemą, destiliacija

eis toliau taip, kap ji eina tais atvejais, kada mes turime du skysčius, kurie visai susimaišo vienas su antru. Išnykus vienam skystimui, mes pasiliksime prie dviejų fazių, sudarytų dviem komponentomis. Taigi dabar turėsime bivariantinę sistemą ir, vadinasi, reikės fiksuoti du parametrai, sakysime temperatūra ir spaudimas, kad gautume destiliatą tam tikros sudėties. Nefiksavus temperatūros ir spaudimo, kaitinant kils temperatūra, kils ir spaudimas, ir destiliato sudėtis nuolat keisis. Tas pats galima atkartoti ir apie du skysčius, kurie maišosi vienas su antru bet kuria proporcija, kaip pavyzdžiui $CH_3.OH$ ir H_2O, nes ir čia mes turėsime dvi fazes, sudarytas dviem komponentomis, vadinasi, turėsime bivariantinę sistemą. Tokių dviejų skysčių mišinio virimo temperatūra yra tarp komponentų virimo temperatūrų. Išreikšdami grafiškai tokių mišinių garų spaudimą priklausomybėje nuo sudėties, gausime kilpą iš 2 kreivųjų, kaip 20 pieš. Tai reiškia, kad čia skystos ir garų fazių sudėtys visą laiką skirtingos. Vadinasi, destiliuojant tokį mišinį garų fazėje bus visuomet daugiau labiau lakios komponentos ir mažiau komponentos mažesnio lakumo. Todel destiliacijos kolboje pasiliks mažiau laki komponenta, o destiliate koncentracija labiau lakios komponentos bus padidinta. Atkartojant destiliato destiliaciją vėl destiliacijos kolboje pasiliks mažiau laki komponenta, o destiliatas pasidarys dar turtingesnis antra komponentą. Galų gale šitie skysčiai bus perskirti. Bet čia mes kai kada susidursime su ypatumu, kuris turi vietos ir tokių skysčių mišiniuose, kurie nevisai susimaišo vienas su antru. Jeigu mes iš dviejų skysčių, kurie visai susimaišo vienas su antru, padarysime visą eilę mišinių įvairiomis proporcijomis, tai mes kai kuriais atsitikimais konstatuosime, kad šitoje mišinių eilėje vienas mišinys pasižymi didžiausiu arba mažiausiu garų spaudimu, kitaip sakant, žemiausia arba aukščiausia virimo temperatūra, nes juo aukštesnis garų spaudimas, juo žemesnė bus virimo temperatūra ir atvirkščiai. Toki mišiniai, kurie pasižymi maksimale arba minimale virimo temperatūra, yra nuolatinės virimo temperatūros mišiniai ir duoda destiliatą visą laiką tam tikros sudėties. Taigi susidaro toks įspūdis, kad mes čia turime dvi fazes, sudarytas vienos komponentos, kitaip sakant, monovariantinę sistemą. Vadinasi, susidaro toks įspūdis, kad, tarytum, mes čia turime ne dviejų komponentų mišinius,

o cheminį jų susijungimą. Tokios rūšies bus mišinys 96 % C_2H_5OH + 4 % H_2O. Iš visokių vandens ir alkoholio mišinių, šitas mišinys pasižymi didžiausiu garų spaudimu, ir todel minimum virimo temperatūra, būtent 78,13°. Virinant šitą mišinį, virimo temperatūra visą laiką pasilieka nepasikeitus ir destiliato sudėtis visą laiką atitinka aukščiau duotą proporciją. Taigi rektifikacija arba frakcine destiliacija galima atpalaiduoti spiritą nuo vandens, kol bus pasiekta sudėtis 96 % spirito ir 4 % vandens. Jeigu mes turime, sakysime, spirito mišinį su vandens pertekliu, tai kaitinant destiliato sudėtis keisis, bet galų gale destiliacijos kūbe pasiliks vanduo. Su destiliatu rektifikacijos operacijos atkartojama kol bus pasiektas sudėties 96 % C_2H_5OH + 4 % H_2O destilatas. Turėdami mišinį su spirito pertekliu ir destiliuodami jį frakcijomis galų gale perskirsime C_2H_5OH ir 96% C_2H_5OH + 4 % H O. Praktikoje tačiau tyro C_2H_5OH mes tokiu būdu negausime, nes virimo temperatūra alkoholio (78,3°) labai mažai skiriasi nuo virimo temperatūros mišinio (78,13°). Taigi absoliutinis spiritas rektifikacijos keliu negalima gauti. Prireikus turėti absoliutinį spiritą, tenka aukščiau duotos proporcijos mišinį vaduoti nuo vandens chemiškais būdais.

Ir propylalkoholis sudaro mišinius su vandeniu įvairiomis proporcijomis. Iš eilės tokių mišinių mišinys sudėties 70% $CH_3 . CH_2 . CH_2OH$ + 30 % H_2O pasižymi maksimaliu garų spaudimu, t. y. žemiausia virimo temperatūra. Taigi apie frakcinę propylalkoholio destiliaciją tenka atkartoti tai, kas pasakyta apie etylalkoholio frakcinę destiliaciją. Išreikšdami grafiškai virimo temperatūrą priklausomybėje nuo mišinio sudėties gausime čia kreivąją, kaip 21 pieš. Šita diagrama susideda iš dviejų kilpų. Kiekviena kilpa sudaryta dviem kreivomis: viršutine, kuri liečia garų fazės sudėtį, ir apatine, liečiančia skystos fazės sudėtį. Abidvi, ir vienos ir antros kilpų kreivosios, susilieja taške C, kuris atitinka minimum virimo temperatūrą. Taigi šitą temperatūrą atitinka ir ta pati sudėtis skystos ir garų fazių. Todel destiliuojant šitos rūšies skysčių mišinius, jie elgiasi taip, kaip aplamai dviejų skysčių mišiniai, kurių virimo temperatūros yra tarp komponentų virimo temperatūrų, kaip rodo 20 pieš. diagrama. Skirtumas tik tas, kad pastaruoju atveju frakcinės destiliacijos galutini produktai yra abidvi kom-

ponentos, o pirmuoju atveju minimum virimo temperatūros mišinys ir labiau laki komponenta, kada pastarosios daugiau skystoje fazėje, nekaip garų fazėje (aukštesnioji 21 pieš. kilpa), arba minimum virimo tempertūros mišinys ir mažiau laki komponenta, kada pastarosios daugiau skystoje fazėje, nekaip garų fazėje (žemesnioji 21 pieš. kilpa). Visais atvejais minimum virimo temperatūros mišinys bus čia destiliate, o destiliacijos kolboje pasiliks arba mažiau laki komponenta arba daugiau laki komponenta.

Pagaliau pažymėsime čia dar, kad mišinys 20,2% HCl + 79,8 % H_2O, iš visų šitų medžiagų galimų mišinių pasižymi žemiausiu garų spaudimu ir, vadinasi aukščiausia virimo temperatūra, būtent 110°C. Taigi toksai mišinys verda nuolatine temperatūra ir visą laiką destiliato sudėtis yra tokia pat kaip ir mišinio. Išreikšdami ir čia grafiškai virimo temperatūrą priklausomą nuo sudėties gausime kreivąją kaip 22 pieš. Ir čia mes turime dvi kilpas, kurios sueina taške C. Tai yra maksimum virimo temperatūra. Kreipiant reikiamo dėmesio į skystos ir garų fazių sudėtį nesunku bus ir čia suvokti, kad destiliuojant frakcijomis šitos rušies mišinius, destiliacijos kolboje pasiliks maksimum virimo temperatūros mišinys, o destiliate bus mažiau laki komponenta, kada tos komponentos skystoje fazėje buvo mažiau, nekaip garų fazėje, arba destiliacijos kolboje pasiliks maksimum virimo temperatūros mišinys, o destiliate bus labiau laki komponenta, jeigu jos skystoje fazėje buvo mažiau, nekaip garų fazėje. Vadinasi, čia visais atvejais destiliacijos kolboje pasiliks maksimum virimo temperatūros mišinys.

Chemikai, susidūrę su tokiais nuolatinės virimo temperatūros mišiniais, iš pradžių manė, kad toki mišiniai yra tikri dviejų komponentų cheminiai junginiai. Bet anglas Roscoe įšrodė, kad kalbamų mišinių sudėtis pareina nuo išorinio spaudimo, tuo tarpu, kaip tikrų chemijos junginių sudėtis nuo išorinio spaudimo visiškai nepareina. Taigi nėra pamato laikyti tokius nuolatinės virimo temperatūros mišinius cheminiais junginiais.

1888 metas vokietis Reinitzer, kaitindamas kietą cholesteryl-acetatą $CH_3COO \cdot C_{27}H_{43}$ (alkoholis cholesterolas $C_{27}H_{43}OH$ žinomas vaistinėse kaipo lanolinas, gaunamas iš avių prakaito, kuris susitaupo žymiais kiekiais avių vilnose), konstatavo tokius dalykus. Tam tikra temperatūra šita medžiaga ištirpo, su-

sidarė drumsčias skystimas. Kaitinant šitą drumsčią skystimą toliau, ir pasiekus tam tikrą temperatūrą, jis ta temperatūra pasidarė skaidrus. Vėsinant vėl tam tikra temperatūra skysčius pasidarė drumsčias, ir vėsinant toliau, ir pasiekus tirpimo temperatūrą, drumsčias skystimas perėjo į kietą būklę. Panašiai elgiasi ir cholesteryl-benzoatas $C_6H_5COO \cdot C_{27}H_{43}$. Taigi čia ta pati medžiaga turi dvi skystas fazes: vieną drumsčią, o kitą skaidrią. Drumsčia fazė reiškia visus skystos būklės požymius: teka, reiškia paviršio įtempimą, patekusi į kitą skystimą to paties lyginamojo svorio sudaro lašus rutuliukų pavidalo ir pan. Perėjimas iš kietos būklės į šitą drumsčią būklę yra griežtas, kaip tirpinant homogeninį cheminį junginį. Šita drumsčia fazė egzistuoja tam tikrose temperatūros ribose, bet ji tarp kitko reiškia dvigubą šviesos lūžimą, vadinasi yra anizotropinė sistema. Šita drumsčia skysta fazė tam tikra temperatūra vėl griežtai pereina į skaidriai skystą fazę. Taigi į šitą temperatūrą tenka žiūrėti kaipo į perėjimo tašką tarp drumsčios ir skaidrios fazių. Vėliau panašios rūšies fenomenais užsiėmė vokietis Lehmann'as ir tarp kitko konstatavo aprašytą čia elgesį medžiagoms: parazoksianizolui

$$C_6H_4OH \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$$

ir parazoksifenetolui

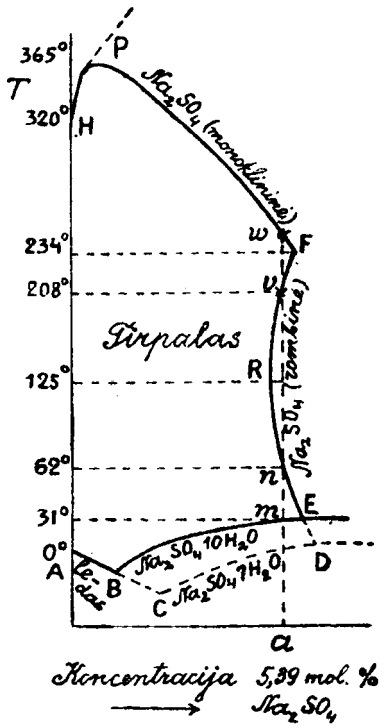
$$C_6H_4OH \cdot N{:}N \cdot C_6H_4C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5.$$

Kadangi drumsčia fazė pasižymi dvigubu šviesos lūžimu, tai Lehmann'as manė, kad jis ţuri čia reikalo su kristalais skystoje būklėje. Taigi pavadinimas „skysti kristalai" sugalvotas Lehmann'o. Kiti chemikai žiūri į šitą drumsčią fazę kaipo į heterogeninę sistemą, panašią į emulsiją. Bet, deja, ligi šiol nepasisekė perskirti šitos heterogeninės sistemos. Aplamai skystų kristalų klausimas šiandien toli gražu dar nėra išpręstas, ir mes čia paminėjome apie juos tik kalbėdami apie heterogeninę pusiausvirą.

Grįždami į dvikomponentines sistemas, trumpai paminėsime santykius vandens H_2O ir Glaubero druskos Na_2SO_4. Glaubero druska egzistuoja dviejų kristalohydratų pavidalu $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ ir $Na_2SO_4 \cdot 7\ H_2O$ ir pavidalu dviejų kristalinių formų anhydrydo Na_2SO_4, būtent rombinės ir monoklininės. Taigi komponenta Na_2SO_4 egzistuoja dviem formom, o su komponenta vandeniu duoda dar dvi formas ir be to

dar tirpalą ir garus. Taigi iš viso mes čia turime 6 fazes dviem komponentom. Pagal fazių taisyklę, tuo pačiu laiku čia gali būti pusiausviroje ne daugiau kaip 4 fazės.

24 piešinio diagrama atvaizduoja svarbiausias šitų dviejų komponentų kombinacijas. Galima stebėti santykius šitų dviejų komponentų matuojant garų spaudimą, bet kalbamuoju atveju patogiau stebėti tirpingumą vandeny. Taigi 24 piešinio diagra-



24 piešinys.

moje abscisėmis atidėtos druskos koncentracijos (išreikštos, sakysime, gramais 100 cm.³ vandens), o ordinatėmis atidėtos temperatūros. Vadinasi mes čia turime temperatūros — koncentracijos diagramą arba CT-diagramą. Mes pradedame nagrinėti silpną Glaubero druskos tirpalą vandeny 0° temperatūra ir žeminame temperatūrą. Pasirodo kieta fazė ledas ir temperatūra nuolat puola. Mes gauname tokiu būdu Glaubero druskos tirpalo stingimo temperatūros kreivąją OB. Kaip ir anksčiau, taip ir šituo atveju kreivoji OB yra monovariantinės sistemos

pusiausviros išraiška, nes mes čia turime dvi komponentas ir tris fazes: ledas, tirpalas ir garai. Bet pasiekus tašką B (tai bus apie — 0,7°) pasirodo ir kita kieta fazė, būtent $Na_2SO_4 . 10 H_2O$. Taigi taške B mes turime nonvariantinę sistemą: ledas, kristalai $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, tirpalas ir garai, t. y. keturias fazes, sudarytas dviem komponentomis.

Tą patį tašką B mes galime pasiekti paėmę sotų Glaubero druskos tirpalą temperatūra aukštesne, nekaip 0°, ir vėsindami šitą tirpalą. Žeminant temperatūrą čia ims kristalizuotis $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ ir pasiekus tašką B pasirodys dar ledas. Taigi kreivoji EB yra tirpingumo $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ kreivoji ir taškas B, kuriame sueina kreivoji OB ir EB yra eutektikos taškas. Kreivoji BE išreiškia pusiausvirą monovariantinės sistemos: kristalohydratas $Na_2SO_4 . 10 . H_2O$, tirpalas ir garai.

Einant išilgai OB mes galime peršaldyti tirpalą ir tada atsidursime punktyru ištiestos kreivosios OB dalyje BC. Taigi dalis BC bus taip pat monovariantinės sistemos pusiausviros išraiška, būtent pusiausviros ledo, tirpalo ir garų. Bet šita pusiausvira bus nepastovi. Čia bus vadinamoji metastabilė būklė. Bet ir čia mes pasiekiame jau žemesne temperatūra tašką C, kuriame turėsime nonvariantinę sistemą: ledas, kristalohydratas $Na_2SO_4 . 7 H_2O$, tirpalas ir garai. Bet šita nonvariantinė sistema bus taip pat metastabilė ir taškas C atitiks nepastovią eutektiką.

Tą patį tašką C mes galime pasiekti ir kitu būdu, būtent pagaminę $Na_2SO_4 . 7 H_2O$ sotų tirpalą ir vėsinant šitą tirpalą (kitaip sakant, stebint šito kristalohydrato tirpingumo atmainas žeminant temperatūrą). Kreivoji DC ir išreiškia santykius kristalohydrato $Na_2SO_4 . 7 H_2O$, to kristalo hydrato tirpalo ir garų. Norint šitą kreivąją DC nupiešti, reikia turėti kristalo hydratą $Na_2SO_4 . 7 H_2O$. Pagaminti jį galima tokiu būdu. Bevandeninė Glaubero druska Na_2SO_4 tirpinama vandeny temperatūra 34°, kol pasidarys sotus tirpalas. Vėsinant tokį tirpalą jis darysis per sotus ir temperatūra 17° C iškris kristalai $Na_2SO_4 . 7 H_2O$. Šitiems kristalams gauti būtina sąlyga, — tai vartojamų medžiagų švarumas ir dulkių pašalinimas. Taigi pagaminę šitą kristalo-hydyratą mes paskui galime stebėti jo tirpingumą ir nupiešti kreivąją CD. Pasiekę tašką D šitoje kreivojoje CD, mes vėl gausime eutektikos tašką D arba nonva-

riantinę sistemą: kristalai $Na_2SO_4 . 7H_2O$, kristalai rombiniai Na_2SO_4, sotus tirpalas ir vandens garai. Šitas taškas D atatinka temperatūrą 24,4° C. Tai bus perėjimo taškas tarp kristalo hydrato $Na_2SO_4 . 7H_2O$ ir bevandeninių kristalų Na_2SO_4. Bet ir kreivoji CD, lygiai, kaip ir abudu eutektikos taškai C ir D, bus metastabilėje būklėje. Taigi iš dviejų kristalo-hydratų dekahydratas $Na_2SO_4 . 10H_2O$ yra pastovesnė forma. Iš tikrųjų tasai dekahydratas yra pastovus paprastomis temperatūromis ligi 50° C.

Noredami geriau susipažinti su šito dekahydrato elgesiu, grįšime į tašką B ir truputį pakelsime temperatūrą. Išnyks kieta fazė ledas. Dabar mes galime stebėti dekahydrato tirpingumą keliant temperatūrą, ir tokiu būdu, mes eisime išilgai kreivosios BE, kuri atvaizduoja pastovią pusiausvirą monovariantinės sistemos: dekahydratas $Na_2SO_4 . 10H_2O$, sotus tirpalas ir vandens garai. Taške E mes pasieksime temperatūrą 32,4° ir čia pasirodys nauja kieta fazė, būtent rombiniai kristalai Na_2SO_4. Taigi taškas E bus nonvariantinė sistema: $Na_2SO_4 . 10H_2O$, rombine Na_2SO_4, sotus abiejų šitų kristalų rūšių tirpalas ir vandens garai. Taigi taškas E bus perėjimo taškas tarp dekahydrato ir bevandeninių kristalų.

Aplamai tarp 0° ir 50° pastovi forma yra $Na_2SO_4 . 10H_2O$ ir nepastovi (metastabilė) $Na_2SO_4 . 7H_2O$, ir Glaubero druskos tirpale nurodytose temperatūros ribose pasireiškia pusiausvira: $Na_2SO_4 + 10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 . 10H_2O$ reguliuojama masių veikimo dėsnio. Perėjimo taške E (32,4°) tirpalas yra sotus kristalohydrato ir anhydrinės druskos atžvilgiu. Žemesnėmis temperatūromis tirpalas sotus tik dekahydrato atžvilgiu ir todel iš sotaus tirpalo kristalizuojasi toksai dekahydratas, o aukštesnėmis temperatūromis, nekaip 32,4°, tirpalas yra sotus tik anhydrinės druskos atžvilgiu, ir todel aukštesnėmis temperatūromis iš sotaus tirpalo kristalizuojasi tik anhydrinė forma.

Taigi pasiekus tašką E ir pakėlus truputį temperatūrą išnyks dekahydratas (dekahydratas tirpsta absorbuodamas šilimą, o anhydrinė forma atpalaiduodama šilimą: todel, Le Chatelier'o principu, į temperatūros pakilimą sistema atsakys dekahydrato išnykmu). Mes tokiu būdu atsidursime kreivojoje EF, kuri yra tirpingumo kreivoji rombinės formos Na_2SO_4. Šita kreivoji rodo, kad rombinės Glaubero druskos tirpingumas, ky-

lant temperatūrai, iš pradžių mažėja, pasiekia minimumą temperatūra + 125°, ir paskui vėl didėja. Taigi iš pradžių mes čia turime vadinamąją retrogradinį tirpingumą.

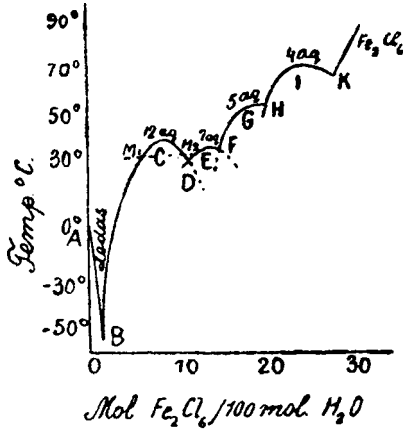
Kreivoji EF taške F reiškia griežtą persilaužimą, todel kad taške F, kuris atitinka temperatūrą 234° ir spaudimą 27,5 atmosferų, pasirodo nauja Glaubero druskos forma, būtent monoklininė, kuri būvo Nackeno izoliuota. Taigi taške F mes turime vėl keturias fazes pusiausviroje: rombinę Na_2SO_4, monoklininę Na_2SO_4, sotų tirpalą, abiejų formų atžvilgiu, ir garus. Taigi čia mes taip pat turime nonvariantinę sistemą.

Pakėlus truputį temperatūrą taške F, išnyksta rombinė Glaubero druska, ir pasilieka monovariantinė sistema, kurios pusiausvirą atvaizduoja kreivoji FP. Šita kreivoji yra ne kas kita, kaip monoklininės Glaubero druskos tirpingumo kreivoji. Kreivoji rodo, kad kylant temperatūrai, šitos formos tirpingumas nuolat mažėja ir taške P, kuris atitinka temperatūrą 365°, išnyksta skirtumas skystos ir garų fazių. Taškas P labai mažai skiriasi nuo kritinės vandens temperatūros ir todel čia tirpingumo kreivoji FP tolydiniai pereina į vandens garų spaudimo kreivąją HP. Bet taškas P diagramoje paimtas aiškumo dėliai žymiai toliau nuo ordinatės, nekaip reikia. Iš tikrųjų tasai taškas P turi būti labai arti ordinatės, nes garų fazėje druskos tirpingumas yra beveik nulis.

Taigi 24 piešinio diagrama bendrais bruožais atvaizduoja svarbiausius santykius Glaubero druskos ir vandens.

Paimsime dar vieną dviejų komponentų pavyzdį iš anksčiau pacituoto Bakhuis Roozeboom'o darbo apie heterogeninę pusiausvirą, būtent, paimsime dar dvikomponentinę sistemą Fe_2Cl_6 ir H_2O. Seksime geležies chlorido tirpingumą vandeny įvairiomis temperatūromis ir išreikšime šitą tirpingumą atidėdami druskos koncentracijas abscisėmis, o temperatūras ordinatėmis. Tada mes gausime diagramą, kurią atvaizduoja 25 piešinys. Mes galime pradėti nuo temperatūros O, t. y. galime pradėti nuo tyro vandens, kuriame ledas susidaro temperatūra O°, pridėję truputį Fe_2Cl_6 ledo susidarymo temperatóra bus žemesnė ir eis žemyn pridedant vis daugiau ir daugau Fe_2Cl_6. Tokiu būdu mes gausime kreivąją OB, kuri yra stingimo kreivoji Fe_2Cl_6 tirpalų arba Fe_2Cl_6 tirpingumo kreivoji žemesnėmis negu O° temperatūromis. Taške B (apie — 50° C.) pasirodys dar kita kieta fazė,

būtent kristalohydratas $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$. Taigi taške B mes turėsime nonvariantinę sistemą: ledas, duodekahydratas, sotus tirpalas ir garai. Tai bus eutektikos taškas. Šitą tašką, kaip jau mes matėme anksčiau, mes pasieksime, jeigu mes paimsime sotų geležies chlorido tirpalą aukštesne kaip 0° temperatūra ir žeminsime temperatūrą. Kieta fazė, kuri čia išsiskirs, bus kristalohydratas $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$. Tuos pačius vaisius mes turėsime, jeigu mes aplamai seksime geležies chlorido tirpingumą, pradėję nuo tirpingumo temperatūra apie 40° C. ir žiūrėdami



25 piešinys.

kaip tas tirpingumas keičiasi puolant temperatūrai. Tada mes gausime kreivąją CB, kuri yra ne kas kita, kaip geležies chlorido tirpingumo kreivoji. Taigi taškas B yra dviejų kreivųjų OB ir CB susikirtimo taškas ir todel jis reprezentuoja nonvariantinę sistemą (eutektika).

Sekdami geležies chlorido tirpingumą aukštesnėmis negu 30° C. temperatūromis pastebėsime, kad tas tirpingumas pasiekia maksimumą taške C. Taigi išėjęs iš taško C tirpingumas vėl didėja, tiktai krintant temperatūrai, kaip rodo kreivoji CD. Taške D pasirodo nauja fazė, būtent kristalohydratas $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ (heptahydratas). Taigi taškas D taip pat yra eutektikos taškas arba nonvariantinė sistema pusiausviroje: $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, sotus tirpalas Fe_2Cl_6 ir vandens garai. Kreivoji DE yra heptahydrato tirpingumo kreivoji ir taš-

kas D yra susikirtimo taškas duodekahydrato tirpingumo kreivosios CD ir heptahydrato tirpingumo kreivosios ED. Taigi duodekahydrato tirpingumo kreivoji BCD turi maksimum C ir iš abiejų pusių to maksimumo du eutektikos tašku B ir D. Mes jau anksčiau matėme, kad tokia kreivosios forma yra įrodymas cheminio junginio susidarymo maksimume. Taigi taške C mes turime tikrą cheminį junginį abiejų komponentų, būtent $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$. Ir iš tikrųjų skysta ir kieta fazę, kurios yra pusiausviroje šitame taške C, yra tos pačios sudėties.

Bet ir heptahydrato tirpingumo kreivoji DEF turi maksimumą taške E ir, iš abiejų pusių to maksimumo, du eutektikos tašku D ir F. Apie eutektiką D jau pasakyta, o eutektika F yra nonvariantinė sistema: $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$, sotus tirpalas ir vandens garai. Taigi ir čia mes turime maksimumą taške E ir iš abiejų jo pusių du eutektikos taškus. Vadinasi, taške E kieta ir skysta fazė yra tos pačios sudėties, būtent $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$.

Tas pats atsikartoja ir toliau. FGH yra tirpingumo kreivoji pentahydrato ir turi maksimumą taške G. Taigi taške G skystos ir kietos fazių sudėtis yra ta pati, būtent $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$, o taškas H yra eutektikos taškas, kuriame mes turime pusiausviroje nonvariantinę sistemą $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$, sotus tirpalas ir vandens garai.

Toliau mes turime tetrahydrato tirpingumo kreivąją HJK. Tos kreivosios maksimumas J atitinka chemišką junginį $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$. Taškas K yra eutektikos taškas, kuriame mes turime pusiausviroje $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$, anhydrinę druską Fe_2Cl_6, sotų tirpalą ir vandens garus. Iš taško K kyla aukštyn anhydrinės druskos Fe_2Cl_6 tirpingumo kreivoji.

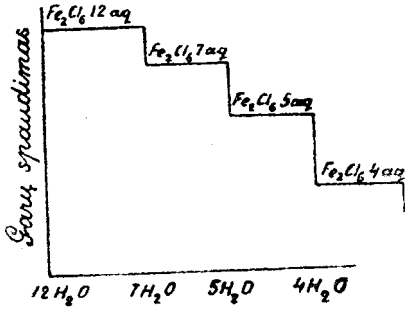
Atkreipsime dar dėmesį į vieną visų šitų kreivųjų ypatumą. Paimsime, sakysime, kreivosios BCD du taškus M_1 ir M_2, kurie atitinka tą pačią temperatūrą. Šitie du taškai reiškia dvi įvairias duodekahydrato koncentracijas. Tas rodo, kad duodekahydratas ir du įvairių koncentracijų tirpalai ta pačia temperatūra gali būti pusiausviroje. Tas pats liečia ir kitus kristalohydratus. Išaiškinti panašų dalykų galima tik priimant, kad geležies chlorido tirpaluose mes turime visokių kristalohydratų molekules, kaip tas ir turi būti pagal kinetinę tirpalų teoriją. Bet žemomis temperatūromis ir silpnomis koncentracijomis vyrauja molekulės $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$, žymiai mažiau molekulių

$Fe_2Cl_6 . 7H\,O$, dar mažiau molekulių $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$ ir be galo mažai molekulių $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$ ir Fe_2Cl_6; aukštesnėmis temperatūromis ir stipriausiomis koncentracijomis vyrauja molekulės Fe_2Cl_6, žymiai mažiau molekulių $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$ ir be galo mažai molekulių $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$. Taigi grįžtant prie taškų M_1 ir M_2 mes turime taške M_1 daugiau molekulių $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ ir mažiau molekulių $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$, o taške M_2 atvirkščiai daugiau molekulių $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ ir mažiau $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$.

Numatyti aprašyti čia santykiai visai negalima, ir jie buvo konstatuoti kaip ir buvimas keturių kristalohidratų Bakhuis'o Roozebom'o, remiantis tik fazių taisykle. Čia pasireiškia taip pat didelė praktiška fazių taisyklės reikšmė, nes ta taisyklė duoda mums aiškius nurodymus, kokiomis sąlygomis galima pagaminti tą ar kitą junginį, arba tą ar kitą kristalohydratą. Jeigu mums reikia, sakysime, pagaminti $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$, tai mes privalome paruošti sotų tirpalą Fe_2Cl_6 apie 40°C. temperatūra, kuri atitinka tašką C. Truputį paženminus temperatūrą kristalizuosis duodekahydratas. Šitie nurodymai turi ypatingos reikšmės metalurgijai, gaminant techniškai naudingus dviejų metalų lydinius.

Pasinaudosime dar aprašytais čia santykiais dviejų komponentų Fe_2Cl_6 ir H_2O, kieto kristalohydrato dehydracijos procesui iliustruoti. Kiekvienas kietas kristalo hydratas charakterizuojasi tam tikru vandens garų spaudimu, kuriuo jis yra pusiausviroje su vandens garais. Šitas vandens garų spaudimas vadinasi disociacijos spaudimu ir nuolatine temperatūra jis yra kristalohydrato sudėties funkcija. 26 piešinio diagrama atvaizduoja tuos santykius, kurie pasireiškia, kada vanduo pašalinamas iš kristalohydrato izoterminės destiliacijos arba desikacijos keliu. Diagrama rodo, kad tokiomis sąlygomis vandens garų spaudimas vykstant destiliacijai arba desikacijai keičiasi ne nuosakiai, tolydinai, bet šuoliais. Tasai garų spaudimas kurį laiką pasilieka pastovus ir tam tikru momentu griežtai mažėja. Toksai griežtas šuolis visuomet reiškia išnykimą kristalohydrato aukštesnės formos. 26 piešinio diagrama ir rodo tokį garų spaudimo mažėjimą laipsniais. Toje diagramoje kristalohydrato sudėtis atidėta abscisėmis, o garų spaudimas ordinatėmis.

Svarbu pabrėžti, kad kristalohydrato disociacijos spaudimas yra tikras pusiausviros spaudimas, t. y. garų spaudimas, kada du kristalohydratai yra pusiausviroje. Taigi, sakysime, duodekahydrato garų spaudimas arba vadinamasis gimininguimo garų spaudimas yra skirtingas dydis, ir jo nereikia painioti su garų spaudimu, kuris charakterizuoja disociaciją: $Fe_2Cl_6 . 12H_2O \rightleftarrows Fe_2Cl_6 . 7H_2O + 5H_2O$. Kreivosios dalys, kurios 26 piešiny eina lygiagrečiai su abscise, ir išreiškia šitą disociacijos spaudimą. Kita kreivosios gulsčioji dalis išreiškia



26 piešinys.

spaudimą disociacijos: $Fe_2Cl_6 . 7H_2O \rightleftarrows Fe_2Cl_6 . 5H_2O + 2H_2O$ ir t. t. Taigi bet kuri kreivosios gulsčioji dalis yra išraiška pusiausviros trijų fazių, sudarytų dviem komponentomis. Kadangi mes čia fiksuojame temperatūrą ir turime monovariantinę sistemą, tai būtina išvada bus nuolatinis garų spaudimas. Kada išnyksta paskutiniai pėdsakai duodekahydrato ir destiliacijos ir desikacijos procesas varomas toliau ta pačia temperatūra, tai susidaro kita trifazinė sistema iš dviejų komponentų ir t. t. Kada pasiekiame disociaciją $Fe_2Cl_6 . 4H_2O \rightleftarrows Fe_2Cl_6 + 4H_2O$, tai mes čia pastebime įdomų dalyką, būtent pusiausvirą anhydrinės druskos ir tam tikro vandens garų spaudimo, būtent tetrahydrato disociacijos spaudimo.

Iš termodinamikos galima manyti, kad garų spaudimas virš sotaus tirpalo to ar kito kristalohydrato yra tas pats dydis, kaip ir garų spaudimas virš kieto kristalo hydrato, nes, kai yra kontakte kietas kristalohydratas su sočiu tirpalu, mes turime pu-

siausvirą dviejų fazių ir todel darome išvadą, kad abidvi fazės pasižymi tuo pačiu garų spaudimu. Bet dalykas toks, kad anhydrinė druska negali būti pusiausviroje su vandens garais. Druska kontakte su vandens garais yra nepastovi sistema. Pusiausviroje su vandens garais gali būti tik dvi druskos. Pavyzdžiui, kietas kristalo hydratas $CoCl_3 . 6H_2O$, tam tikrose temperatūros ribose, gali būti pusiausviroje su sočiu tirpalu, bet su vandens garais gali būti pusiausviroje tik $CoCl_3 . 6H_2O$ ir $CoCl_3 . 2H_2O$. Tiktai pasiekus perėjimo tašką arba pusiausviros tašką šitų dviejų kristalohydratų, garų spaudimas virš sotaus tirpalo heksahydrato, arba virš sotaus tirpalo dyhydrato, yra tas pats, kaip ir garų spaudimas virš dviejų kristalo hydratų. Tai yra disociacijos spaudimas.

Kaipo iliustracija pasinaudosime Derby ir Yugve daviniais liečiančiais dehydraciją $CoCl_3 . 6H_2O \rightleftarrows CoCl_3 . 2H_2O + 4H_2O$.

t (temperatūra)	sotaus tirpalo $CoCl_3 . 6H_2O$ spaudimas	Disociacijos spaudimas ($CoCl_3 . 6H_2O$ ir $CoCl_3 . 2H_2O$)
20°	11,8 m/m.	5,4 m/m.
30°	19,7 m/m.	10,2 m/m.
40°	31,3 m/m.	21,2 m/m.
50°	45,9 m/m.	41,9 m/m.
52,25° (perėjimo taškas)	48,6 m/m.	48,6 m/m.

Panašūs daviniai nustatyti Derby ir Yugve ir disociacijai $MgCl_2 . 6H_2O \rightleftarrows MgCl_2 . 4H_2O + 2H_2O$.

t (temperatūra)	sotaus tirpalo $MgCl_2 . 6H_2O$ garų spaudimas	disociacijos spaudimas
30	10,1 m/m.	1,5 m/m.
40	17,3 m/m.	2,5 m/m.
60	43,8 m/m.	8,3 m/m.
80	93,4 m/m.	26,2 m/m.
100	166,5 m/m.	75,0 m/m.
115	194,0 m/m.	160,0 m/m.
117,2 (perėjimo taškas)	169,1 m/m.	169,1 m/m.

Užbaigsime šitą fazių mokslo skyrių trumpai paliesdami naujausią Aleksandro Smits'o (amerikiečio) alotropijos teoriją.

Kada tos pačios sudėties chemijos junginiai pasireiškia įvairiomis kristalinėmis formomis, arba skiriasi fizinėmis savybėmis, tai kalbama apie polimorfizmą arba izomeriją. Kada vientisinis kūnas arba elementas, kaip skysime anglis, siera, fosforas pasireiškia įvairiomis kristalinėmis formomis, arba reiškia skirtumą fizinių savybių atžvilgiu, tai kalbama apie alotropiją. Taip elementas anglis egzistuoja paprastos anglies pavidalo, grafito ir deimanto. Kieta siera būna kristaluose rombinės ir monoklininės formų. Kietas fosforas būna geltonas, raudonas ir violetinis. Pagal Smits'o klasifikaciją alotropija būna trijų rūšių:

1. enantiotropinė alotropija, kada įvairios to paties elemento formos gali koegzistuoti tam tikrose temperatūros ribose, platesnėse arba siauresnėse. Enantiotropijai charakteringa yra perėjimo temperatūra arba perėjimo taškas, kuriame dvi to paties elemento formos yra pusiausviroje, virš kurio viena iš tų formų yra pastovi ir žemiau kurio pastovumu pasižymi antra forma. Šitos enantiotropijos pavyzdžius duoda jau mūsų išnagrinėta siera rombinės ir monoklininės formų pavidalo (žiūr. 18 pieš.) ir alavas, balto ir pilko alavo pavidalo.

2. monotropinė alotropija, kada viena iš įvairių elemento formų yra nepastovi visokiomis temperatūromis ir spaudimais. Pavyzdys-stibis, kuris mums žinomas paprasta forma ir Koheno nustatyto sprogstamo stibio pavidalu. Pastarasis nepastovus visokiomis temperatūromis ir spaudimais

3. dinaminė alotropija, kada įvairios to paties elemento formos gali būti pusiausviroje ir būna įvairiomis temperatūromis ir spaudimais pagal masių veikimo dėsnį. Šitos rūšies alotropija buvo nustatyta Smits'o eksperimentais kaip tik sierai. Smits'as konstatavo, kad skysta siera susideda iš dviejų rūšių sieros (kitaip sakant iš dviejų rūšių molekulių):

a) skaidrios, judrios ir tirpstančios sieros angly CS_2, kurią Smits žymi ženklu S_λ; ir

b) klampios, tamsios ir netirpstančios sieros anglyje, kurią Smits žymi ženklu S_μ. Taigi skysta siera yra homogeninis mišinys šitų dviejų rūšių sieros molekulių, o įvairios kietos sieros formos, Smits'o teorija, yra kieti homogeniniai mišiniai šitų dviejų sieros rūšių įvairiose proporcijose.

Smits savo bandymais išrodė, kad siera, kuri tirpsta 114,5° temperatūra susideda iš 3,6 % S_μ ir 96,4% S_λ. Smits va-

dina sieros „idealiniu tirpimo tašku“ temperatūrą, kurią tirpsta siera, kurioje visiškai nėra rūšies S_μ ir „gamtos tirpimo tašku“ arba „naturaliu tirpimo tašku“ temperatūrą, kuria tirpsta siera su priemaiša rūšies S_μ.

Kita Smits-Carsono lentelė duoda įvairioms sieros formoms idealinius ir naturalinius tirpimo taškus.

	Idealinis tirpimo taškas	Natūralinis tirpimo taškas
Prizmatinė (monoklininė) siera S_1	119,5	114,5 (priemaiša 3,6 % S_μ)
Rombinė siera S_2	112,8	110,2 (3,4% S_μ)
Nakrinė siera S_3	106,8	103,4 (3,12% S_μ)

Paminėta čia nakrinė siera gaunama tokiu būdu. Siera kaitinama iki 170° C, paskui aušinama iki 98°. Gaunama peršaldyta skysta siera. Draskant tigelį arba puodelį, kuriame yra siera, adata arba spilkute, peršaldytas skystimas kristalizuojasi ir susidaro pailgi sieros kristalai adatų pavidalo. Tokia siera ir vadinasi nakrinė.

Kad trumpai supažintume su Smits'o metodu, kuriuo jis konstatuoja buvimą įvairios rūšies molekulių to paties elemento skystoje arba kietoje būklėje, atsiminsime skysto cheminio junginio ataušimą ir stingimą (žiūr. 27 pieš.). Čia mes turime ataušimo ir tirpimo krevają, kuri susideda iš trijų dalių:

1. stačiai puolančios ab — ataušimas skysčio iki stingimo temperatūros (arba tirpimo temperatūros);

2. gulsčios dalies bc (tirpimo arba stingimo dalis), ir

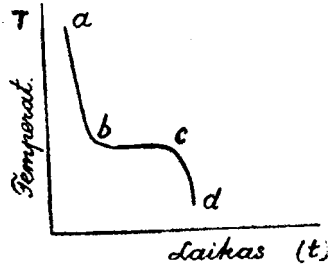
3. stačiai puolančios dalies cd (kieto kūno ataušimas).

Tokią išvaizdą ataušimo ir tirpimo kreivoji turi tik tada, kada neturi vietos skysčio peršaldymas, kada tas skystis yra homogeninis ir jo sudėtis yra tokia pat, kaip ir kietos fazės.

Termometro rutulys yra čia skystyje, o stingimas prasideda kiek toliau nuo termometro ant indo sienų. Šilimos nuostolis, del šilimos išėjimo į aplinkumą, kompensuojamas čionai slapta tirpimo šilima susidarant kietai fazei. Perėjimas iš dalies ab į dalį bc teoretiškai turi būti griežtas. Diagramoje gi mes pastebime apvalumą taške b. Tai pareina nuo to, kad skystimo šilimos laidumas nėra tobulas, ir termometro rutulio tempera-

tūra šiek tiek atsilieka nuo temperatūros toje vietoje, kur susidaro kieta fazė. Panašiai reikia aiškinti ir apvalumą taške c.

Bet jeigu skystimas yra blogas šilimos laidininkas, ir jeigu aplamai, del tų ar kitų priežasčių skystimas temperatūroje atsilieka nuo susidarančios kietos fazės, vienu žodžiu, jeigu šilimos nuostolis apie termometrą ne tuojau kompensuojamas slapta tirpimo šilima, tai kreivosios vidurinė dalis bc nebus gulsčia, o bus nuožulni, daugiau ar mažiau palinkusi į abscisės pusę. Kitaip sakant, tokiais atvejais mes visuomet turėsime šiek tiek peršaldytą skystimą todel, kad heterogeninė skystos ir kietos fazių pusiausvira negali pakankamai greitai nusistatyti. Be to homogeninė vidaus įvairių tos pačios medžiagos mo-



27 piešinys.

lekulių rūšių pusiausvira taip pat gali nusistatyti nepakankamai greitai. Tai taip pat gali būti stingimo kreivosios bc nuožulnumo priežastimi. Šituo atveju mes gausime tokios pat rūšies tirpimo kreivąją, kaip ir kietėjant neunarinei medžiagai. Todel, kad aprašytų čia termišku metodu galima būtų konstatuoti, ar medžiaga yra unarinė, ar ne, kitaip sakant, ar ji susidėda iš vienos rūšies molekulių ar iš įvairių rūšių molekulių, reikia gauti visa eilė ataušimo kreivųjų tose pačiose temperatūros ribose, ir aplamai tose pačiose sąlygose, bet įvairinant, kiek galima labiau, medžiagos buitį prieš patį eksperimentą, ataušimo kreivajai gauti. Kitaip sakant, reikia kaitinti medžiaga iki įvairių temperatūrų ir paskui staiga ataušinti iki stingimo taško. Tokiomis sąlygomis vidaus pusiausvira bus ne ta pati tame ar kitame eksperimente, ir todel bus priežastimi stingimo kreivųjų įvairių formų, tuo tarpu kaip heterogeninė pusiausvira atskiruose eksperimentuose bus ta pati, jeigu vėsinimas ir, vadinasi, stingimas eis tuo pačiu greitumu atskiruose

eksperimentuose. Tikrenybėje panašūs eksperimentai atliekami taip. Medžiaga peršaldoma daugiau ar mažiau ir paskui „skiepijama" tuo ar kitu būdu (kitaip sakant, tuo ar kitu būdu iššaukiama kietos fazės kristalizacija). Stingimas pakelia temperatūrą ligi tam tikro maksimumo ir tasai maksimumas, didesnis ar mažesnis, duoda aiškių nurodymų apie buvimą arba nebuvimą vidaus pusiausviros, kitaip sakant duoda aiškų atsakymą į klausimą, ar medžiaga unarinė ar ne. Norėdami iliustruoti Smits'o termišką metodą, trumpai aprašysime jo tyrinėjimus su fosforu. Fosforas, kaip jau pasakyta, kietoje būklėje būna trijose formose:

1. geltonas fosforas (labai nuodingas),

2. raudonas fosforas, žymiai mažiau nuodingas, kaip geltonas ir netaip lengvai oksiduojasi, ir

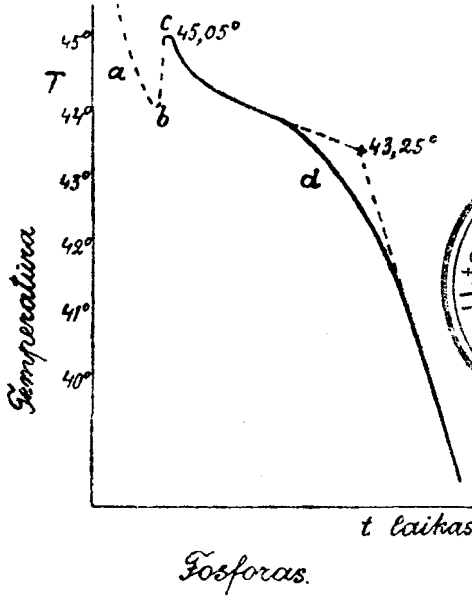
3. piromorfinis arba violetinis fosforas.

Be to, fosforas būna skystoje ir garų būklėje, taip kad iš viso fosforo komponenta gali būti penkiose fazėse. Visų pirma Smits'as rūpestingai paruošė cheminio tyrumo geltoną fosforą, kuris davė griežtą tirpimo tašką, būtent 44° C. Tai buvo išrodymas, kad gauta unarinė medžiaga. Šita medžiaga pasilieka unarinė visais tais atvejais, kada jos kaitinimas arba vėsinimas atliekamas lėtai. Sekantis Smits'o žingsnis buvo bandymai su šituo geltonu fosforu labai greitai jį kaitinant arba vėsinant, nes buvo manoma, kad tokiomis sąlygomis pasireikš vidaus komplikacijos, jeigu fosforas susideda iš įvairios rūšies molekulių.

Pirmas eksperimentas buvo padarytas taip. Tirpimo vamzdis buvo ištemptas apačioj kapiliarės pavidalu. Šitas vamzdis su geltonu fosforu buvo įmerktas į verdančio vandens tynę ir, kurį laiką buvo laikomas toje tynėje, vadinasi buvo laikomas žymiai aukštesne temperatūra, kaip fosforo tirpimo temperatūra. Paskui tas vamzdis buvo išimtas iš verdančio vandens tynės ir įkištas į tynę vandens 15° C temperatūra tam tikslui, kad ataušimas įvyktų taip greitai, kad vidaus pusiausvira nespėtų nusistatyti. Kada temperatūra vamzdyje nukrito ligi 43,5° C. (vadinasi kiek žemiau kaip fosforo tirpimo temperatūra), buvo atliktas skiepijimas tokiu būdu: kapiliarinis vamzdžio galas buvo įkištas akimirkai į kietą anglies rūkštį ir, tokiu

būdu, kapiliarėje sudarytas kietas fosforas, kuris jau ir suvaidino diego vaidmenį fosforo kristalizacijai vamzdyje. Įskiepijus tokiomis sąlygomis temperatūra vamzdyje pakilo aukščiau 44°. Iš čia išvada, kad vėsinant skystą fosforą labai greitai, jis pasirodo jau peršaldytas 44°.

Antras eksperimentas buvo padarytas taip pat kaip ir pirmas, tiktai skiepijimas buvo padarytas temperatūra truputį aukštesne kaip 44° ir fosforo temperatūra vamzdyje pakilo iki



V.D.U-to Studentų Farmaceutų Draugija
KAUNAS

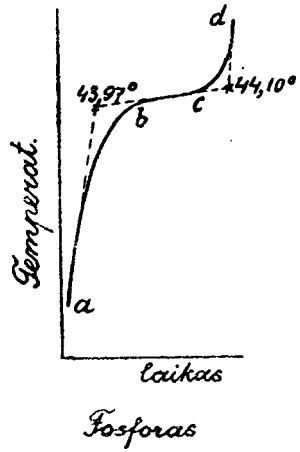
Fosforas.

28 piešinys.

45,5°. Trečias eksperimentas buvo padarytas taip pat, kaip pirmas ir antras, tiktai skiepijimas buvo padarytas temperatūra 44,5° C. Įskiepijus temperatūra iš pradžios nupuolė, paskui pakilo iki 45,05° C, paskui vėl ėmė pulti, iš pradžios labai greitai, vėliau kiek lėčiau, ir pagaliau vėl labai greitai. Šito eksperimento davinius išreiškia grafiškai 28 piešinys. Čia abscisėmis atidėtas laikas, o ordinatimis temperatūra. Šita kreivoji yra panaši į neunarinės medžiagos stingimo kreivąją, nes čia stingimas įvyksta temperatūros ribose 1,8° (stingimas prasideda taške c = 45,05° ir baigiasi temperatūra 43,25°). Jeigu kietas

fosforas, net ir staiga ataušintas, palieka kurį laiką stovėti, tai vidaus pusiausvira nusistato labai greitai.

29 piešinys atvaizduoja kieto fosforo kaitinimo kreivąją. Šita kreivoji gaunama patalpinus ataušintą, aukščiau nurodytu būdu, kietą fosforą į vandens tynę 45° C. temperatūra. Šita kaitinimo kreivoji rodo, kad praslinkus kelioms minutėms, sistema žymiai prisiartina į vidaus pusiausvirą, bet vis delto jos nepasiekia, nes tirpimo ribos ir čia sudaro 0,13° C ir pabaigos tirpimo taškas (stingimo taškas) yra aukščiau, kaip unarinės medžiagos stingimo taškas (iš kreivosios matyti, kad tirpimas prasi-



29 piešinys.

deda 43,97° C ir baigiasi 44,1° C, vadinasi, tirpimo procesas vyksta temperatūros ribose 0,13°C.).

Remdamasis aprašytais bandymais Smits'as mano, kad fosforas sudaro dviejų rūšių molekules, kurias jis ir žymi ženklais P_α ir P_β. Tos fosforo formos, kurias mes randame tikrenybėje, būtent geltonas, raudonas ir violetinis fosforas yra ne kas kita, kaip kieti homogeniniai mišiniai (arba kieti tirpalai) molekulių rūšių P_α ir P_β įvairiose proporcijose.

Maža vilties išskirti molekules P_α arba molekules P_β, del labai didelio greitumo, kuriuo šitos molekulių rūšys sudaro pusiausviros sistemas žinomų mums fosforų pavidalo. Tarp kitko Smits'as mano, kad P_α rūšis yra bespalvė, nes tirpstant rau-

donam fosforui susidaro skaidrus skystimas, o pereinant į skystą būklę turi būti ir pusiausviros perstuma į pusę vienos ar kitos molekulių rūšies. Smits'as mano, kad ta perstuma vyksta čia į P_{α} pusę.

Panašiais tyrinėjimais Smits'as konstatavo, kad gyvsidabris yra unarinė medžiaga (kitaip sakant, susideda iš vienos rūšies molekulių), alavas — binarinė medžiaga (t. y. susideda iš dviejų rūšių molekulių) ir pagaliau vanduo iš trijų rūšių molekulių.

§ 8. Nepusiausviros sistemos termodinamikos atžvilgiu. Berthelot'o principas (maksimum darbo principas). Nernsto šilimos teorema. Tos teoremos taikinimo pavyzdžiai. Cheminis giminingumas termodinamikos atžvilgiu ir jo matavimas garų spaudimu, tirpingumu ir elektrovaromąja jėga. Oksidacijos ir redukcijos procesai. Oksidacijos ir redukcijos potencijalai. Neutralizacija ir rūgšties — šarmo celė. — Dujų celė.

Tiksliai kalbant visos cheminės reakcijos baigiasi pusiausvira. Bet daugelyje atsitikimų reaguojančių medžiagų koncentracija, sulyginti su reakcijos produktų koncentracija, pusiausviroje būna tiek maža, kad net ir nustatyti jos negalima. Pavyzdys tokios reakcijos yra vandens susidarymas iš vandenilio ir deguonio: $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$. Paprastomis temperatūromis disociacija vandens molekulės yra be galo maža, taip kad šių dienų chemikas nedisponuoja metodais, kuriais galima būtų nustatyti laisvo vandenilio ir deguonio koncentracijas. Todel apie panašias reakcijas sakoma, kad jos eina ligi galo. Mes ir užsiimsime čionai panašiomis reakcijomis termodinamikos atžvilgiu.

Daugumas reakcijų, einančių ligi galo, vyksta su šilimos atpalaidavimu ir dar XIX amžiaus pirmoje pusėje didelis anglų fizikas W. Thomsonas manė, kad atpalaiduota tokiais atvejais reakcijos šilima yra tikras reakcijos cheminio giminingumo matas. Kiek vėliau šitą mintį pagavo didelis Prancūzijos chemikas M. Berthelot'as, ir 1879 metais paskelbė maksimum darbo principą kaipo reguliatorių reakcijų, einančių ligi galo. Dinamika moko, kad bet kuri mechaninė sistema pasiekia pusiausvirą, kada tos sistemos potencinė energija pasiekia minimumą. Vykstant reakcijoms atsipalaiduoja šilima ir ta šilima, pagal mechaninę šilimos teoriją, yra molekulių ir atomų kinetinė energija. Taigi Berthelot'as ir samprotavo, kad ta kine-

tinė energija yra sistemos cheminės potencinės energijos ekvivalentas. Taikindamas pusiausvirai minimum potencinės energijos principą jis padarė išvadą, kad savaime vykstančios cheminės reakcijos vyksta visuomet ta prasme, kad atpalaiduotų maksimum šilimos. Atkartosime šitą garsų Berthelot'o principą jo žodžiais:

„Bet kuri cheminė reakcija, kuri savaime eina iki galo be išorinės energijos intervencijos, stengiasi sudaryti tokią medžiagą arba tokių medžiagų sistemą, kuri atpalaiduoja maksimalinį šilimos kiekį."

Reikia pasakyti, kad daugybė reakcijų kietose ir skystose sistemose, t. y. kondensuotose sistemose patenkina šitą Berthelot'o principą ta prasme, kad labai mažai su juo prasilenkia. Bet yra ir labai rimtų išimčių. Visų pirma su tuo principu griežtai prasilenkia tokios reakcijos, kurios vyksta savaime absorbuodamos šilimą, vadinamos endoterminės reakcijos, kaip, pavyzdžiui, kietų kūnų tirpimas, kietų ir skystų kūnų garavimas, disociacija NH_4Cl. Paskui prieštarauja Berthelot'o principui visos tos reakcijos, kurios neina iki galo, kurios baigiasi pusiausvira. Pusiausviros padėtyje mes turime tuo pačiu laiku egzoterminę ir endoterminę reakcijas, reakciją viena prasme ir priešinga prasme. Pagaliau ir visos dujinės reakcijos prasilenkia su Berthelot'o principu. Bet, kadangi reakcijos kondensuotose sistemose labai mažai prasilenkia su šituo principu, tai Le Chatelier'as ir kiti mokslininkai manė, kad Berthelot'o principas „yra labai įdomus prisiartinimas prie rimto ir tikslaus apibendrinimo, kurį reikia surasti". Kitaip sakant, reikia surasti tą esminį principą, kuris sudaro Berthelot'o principo pagrindą. Šita prasme uždavinį pastatė sau Berlyno fizikochemikas Nernstas, pasirėmęs Gibbso-Helmholtzo lygtimi: $A - U = T\frac{dA}{dT}$. Pastaroji lygtis įgalina mus apskaityti vidaus energijos atmainą U (priminsime, kad $U = -Q_v$, kada vykstant reakcijai sistemos tūris nesikeičia. $-Q_v$ čia yra atpalaiduota reakcijos šilima), išmatavus grįžtamai ir izotermiškai gautą darbą A dviem temperatūrom, ir tokiu būdu nustačius, kaip keičiasi darbas keičiantis temperatūrai, kitaip sakant, nustačius darbo temperatūrinį koeficientą $\frac{dA}{dT}$. Papraščiausias metodas išmatuoti šitą

maksimum darbą A, tai yra sudaryti iš reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų galvaninį elementą ir išmatuoti elektrovaromąją jėgą E. Jeigu reakcija galvaniniam elemente sudaro n ekvivalentų tos ar kitos medžiagos atmainą, tai Faraday'us dėsniu per sistemą pereina nF kulonų elektros, ir kadangi tos elektros įtempimas yra E voltų, tai gaunam, kad maksimum darbas, izoterminiu ir grįžtamuoju būdu gautas, yra E . nF voltkulonų arba E . nF džiaulių arba $\frac{E \cdot nF}{4,2}$ kalorijų, nes 4,2 džiauliai yra ekvivalentingi 1 kalorijai. Galima šitą maksimum darbą išmatuoti ir kitais būdais, pavyzdžiui išreikšti jį garų spaudimo arba osmotinio spaudimo terminais.

Helmholtz'o lygtis $A - U = T \frac{dA}{dT}$ sako, kad Berthelot'o principas $A = U = -Q$, galioja visuomet dviem atsitikimais: 1. kada $T = O$ ir 2. kada $\frac{dA}{dT} = O$. Vadinasi, Berthelot'o principas galioja visokioms sistemoms absoliutiniu temperatūros nuliu. Taigi, pasiekus absoliutinį nulį paliuosuota reakcijos šilima bus tikras reakcijos gimiringumo matas. Be to ir paprastomis temperatūromis Berthelot'o principas galioja visais tais atsitikimais, kada temperatūrinis darbo koeficientas yra lygus nuliui, kitaip sakant, kada darbo kiekis nepareina nuo temperatūros. Pavyzdį tokios reakcijos, kaip jau mes žinome, duoda Danielio elemento reakcija: $Zn + Cu\,SO_4 \rightleftarrows Zn\,SO_4 + Cu$. Tokios rūšies yra visa eilė reakcijų kondensuotose sistemose ir vadinasi, joms galioja Berthelot'o principas. Kitaip sakant, tokioms reakcijoms atpalaiduota šilima yra tikras gimiringumo matas. Kada $\frac{dA}{dT} < O$, kitaip sakant, kada darbas puola kylant temperatūrai, tai iš Gibbso-Helmholtzo formulės nesunku matyti, kad gautas darbas yra mažesnis kaip atpalaiduota šilima. Tokių atsitikimų už vis daugiau. Sulyginus, maža atsitikimų, kada $\frac{dA}{dT} > O$, kitaip sakant, kada kylant temperatūrai didėja ir darbas. Tokiais atsitikimais gaunama daugiau darbo, kaip reakcijos atpalaiduota šilima. Vadinasi, tokios rūšies sistema paverčia darbu ne tik reakcijos šilimą, bet ir dalį aplinkumos šilimos, jeigu sistema dirba izotermiškai. O jeigu tokia sistema

izoliuota nuo aplinkumos, tai tokios sistemos temperatūra, vykstant joje reakcijai, puola, nes tokia sistema verčia darbu ne tik reakcijos atpalaiduotą šilimą, bet ir dalį kitokios sistemos sutaupytos šilimos. Vadinasi, tokiais atsitikimais, kada $\frac{dA}{dT} \gtrless 0$, galima, pasirėmus Gibbs'o-Helmholtz'o lygtimi apskaityti sistemos atpalaiduota šilima $-Q_v$, bet negalima, žinant šitą šilimą iš kalorimetrinių matavimų, ir neatliekant, sakysime, elektrovaromosios jėgos matavimo, apskaityti maksimum darbas. Nernstas ir pastatė sau uždavinį pataisyti Berthelot'o principą taip, kad galima būtų, sulyginti paprastu būdu, iš reakcijos šilimos $-Q_v$ apskaityti darbas ir tokiu būdu sunaudoti daugybę kalorimetrinių matavimų, atliktų Thomsen'o, Berthelot'o ir kt., ir sudarančių termochemijos turinį.

Iš Gibbso-Helmholtzo lygties teka: $T\frac{dA}{dT} - A = -U$, arba $\frac{T\frac{dA}{dT} - A}{T^2} = -\frac{U}{T^2}$, arba $\frac{d}{dT}\left(\frac{A}{T}\right) = -\frac{U}{T^2}$. Integruodami šitą lygtį gausime: $\frac{A}{T} = a - \int_0^T \frac{U}{T^2}\,dT$ (1). Čia a yra integravimo konstantą.

Kaip jau mes žinome, vidaus sistemos energija U kondensuotoms sistemoms galima išreikšti tokia lygtimi:

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \delta T^4 + \cdots$$

Pakeitę U šituo reiškiniu lygtyje (1) gauname:

$$\frac{A}{T} = a - \int_0^T \left\{\frac{U_0}{T^2} + \frac{\alpha T}{T^2} + \frac{\beta T^2}{T^2} + \frac{\gamma T^3}{T^2} + \frac{\delta T^4}{T^2} + \cdots\right\} dT =$$

$$= a + \frac{U_0}{T} - \alpha \ln T - \beta T - \frac{\gamma}{2} T^2 - \frac{\delta}{3} T^3,$$

$$\text{arba } A = U_0 + aT - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \frac{\delta}{3} T^4 \text{ (2).}$$

Antra vertus, diferencijuodami lygtį

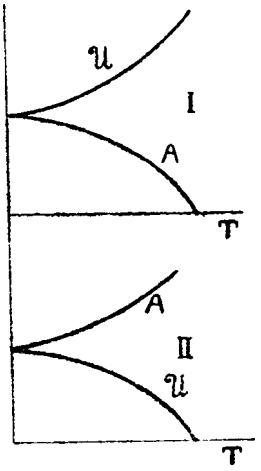
$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \cdots$$

T atžvilgiu gauname:

$$\frac{dU}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \cdots = C_1 - C_2 \text{ (3),}$$

nes Kirchhoffo dėsniu lyginamųjų šilimų reaguojančių medžiagų (C_1) ir reakcijos produktų (C_2) skirtumas yra lygus temperatūriniam vidaus energijos koeficientui $\frac{dU}{dT}$.

Taigi atlikę eilę kalorimetrinių matavimų reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų lyginamųjų šilimų įvairiomis temperatūromis, gausime eilę lygčių, kaip (3), iš kurių surasime koeficientus α, β, γ . . ., kurie įeina į lygtį (2) darbui A apskaityti. Bet šitoje lygtyje (2) mes turime dar konstantą a. Nernstas parodė, kad tam tikromis sąlygomis ir konstanta a ir koeficientas α yra lygūs nuliui ir, vadinasi, iš (2) lygties nariai su a ir α iškrinta. Tame ir yra esmė to Berthelot'o principo papildymo, kurį yra atlikęs Nernstas. Jis tvirtina, kad A



30 piešinys.

ir U yra identiški kondensuotoms sistemoms ne tik absoliutiniu nuliu, bet ir trumpame temperatūros intervale virš absoliutinio nulio. Šitas Nernsto tvirtinimas remiasi faktais, ir kadangi mes dažniausiai darbuojamės paprastomis temperatūromis, kurios jau ne taip labai yra nutolę nuo absoliutinio nulio, tai suprantama, kad Bertholot'o principas daugely atsitikimų mažai apsilenkia su tikrenybe.

Mes turime visą eilę reakcijų, kurioms U ir A nustatyti įvairiomis temperatūromis. 30 pieš. diagrama rodo, kaip keičiasi U ir A keičiantis temperatūrai. Diagramos viršutinė dalis liečia tokius atsitikimus, kada kylant temperatūrai U didėja, o A mažėja. Bet nuo absoliutinio nulio pradedant, iki tam tikros temperatūros, šitos dvi kreivosios gangreit sutampa. Apatinė diagramos dalis liečia tokius atsitikimus, kada kylant temperatūrai A didėja,

o U mažėja. Bet ir čia kreivosios A ir U gangreit sutampa, pradedant nuo absoliutinio nulio iki tam tikros temperatūros. Šitos dvi kreivosios yra faktų išraiška ir todel patvirtina Nernsto postulatą. Be to, U ir A visuomet keičiasi priešingai: kada U didėja — A mažėja ir atvirkščiai. Šitą išvadą galima prieiti ir dedukcijos keliu, diferencijuojant Gibbso-Helmholtzo lygtį T atžvilgiu. Tada mes gauname:

$$dA - dU = Td\left(\frac{dA}{dT}\right) + \frac{dA}{dT}dT,$$

arba $\frac{dA}{dT} - \frac{dU}{dT} = T\frac{d^2A}{dT^2} + \frac{dA}{dT}$, arba $\frac{dU}{dT} = -T\frac{d^2A}{dT^2}$. Taigi šitie du dydžiai turi priešingus ženklus. Bet temperatūrai krintant dydis A artinasi į tam tikrą konstantą (ribos dydis) ir pasiekia ją absoliutiniu nuliu. Taigi $\frac{dA}{dT}$ ir $\frac{d^2A}{dT^2}$ turi tą patį ženklą. Šitą ir rodo 30 pieš. kreivosios.

Taigi absoliutiniu nuliu mes turime: $\lim \frac{dA}{dT} = O$ ir $\lim \frac{dU}{dT} = O$.

Grįšime dabar prie (2) lygties ir diferencijuosime ją T atžvilgiu. Tada gausime tokią lygtį:

$$\frac{dA}{dT} = a - \alpha - \alpha \ln T - 2\beta T - {}^3/_2\gamma T^2 - {}^4/_3\delta T^3 - \cdots \quad (4).$$

Be to mes turime lygtį (3):

$$\frac{dU}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \cdots = C_1 - C_2 (3).$$

Bet pagal Nernstą lim. $\frac{dU}{dT} = \lim \frac{dA}{dT} = O$, kada $T = O$. Taigi absoliutiniu nuliu reiškiniai (3) ir (4) taip pat darosi lygūs nuliui. Bet tuodu reiškiniai tuo pačiu laiku gali būti lygūs nuliui tik tada, kada $a = O$ ir $\alpha = O$. Imdami šitą išvadą galvon, gauname tokias dvi lygtis darbui A ir vidaus energijai U:

$$A = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2}T^3 - \frac{\delta}{3}T^4 \cdots \quad (5)$$

$$\text{ir } U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \delta T^4 \cdots (6).$$

Mes jau anksčiau parodėme, kokiu būdu galima surasti koeficientus $\beta, \gamma \ldots$ Žinant šituos koeficientus ir žinant vidaus energijos atmainą U (kitaip sakant reakcijos šilimos efektą),

bet kuria temperatūra T, iš lygties (6) mes galime apskaityti U_0 t. y. vidaus energiją absoliutiniu nuliu, o apskaitę U_0 pasirėmę lygtimi (5) apskaitysime darbą A. Aplamai koeficientai β, γ, δ yra labai maži dydžiai, ir todel kondensuotoms sistemoms paprastomis temperatūromis ir galioja Berthelot'o principas. Taigi, pagal Nernstą, tame ir yra tikra priežastis Berthelot'o principo galiojimo. Šitos Nernsto išvados apie koeficientus β, γ ir jo postulatas, kad nedideliam temperatūros intervale, pradedant nuo absoliutinio nulio A ir U sutampa, ir sudaro tai, kas šiandien vadinama Nernsto šilimos teorema. Kai kurie vokiečiai mano, kad Nernstas tokiu būdu surado trečiąjį termodinamikos principą. Bet tai jau per daug perdėta, nes Nernsto išvados nieko naujo neįnešė į tą, ką galima prieiti Gibbso-Helmholtzo lygtimi. Nernsto teorema yra tik šitos Gibbso-Helmholtzo lygties išvada.

Duosime čia dabar Nernsto teoremos taikinimo keletą pavyzdžių.

Iš lygties (3) teka $\frac{dU}{dT} = 2\beta T$, nes, kaip jau išrodyta, $\alpha = O$, o γ, β ... daugelyje atsitikimų visiškai galima atmesti. Pasinaudosime Nernsto ir jo mokinių lyginamųjų šilimų benzofenono ir betolo žemomis temperatūromis matavimais parodyti, kad ir β artinasi į nulį krintant temperatūrai. Benzofenonas $C_6H_5CO \cdot C_6H_5$ ir betolas $C_6H_4OH \cdot COO \cdot C_{10}H_7$ skystoje būklėje lengvai peršaldomi, ir todel tinka lyginamųjų šilimų matavimams žemomis temperatūromis.

Benzofenonas.

T (absol. temperat.)	$C_{skystas}$	C_{kietas}	$\frac{dU}{dT} = C_{skystas} - C_{kietas}$
295	0,3825	0,3051	0,0774
137	0,1526	0,1514	0,0012

Betolas.

320	0,362	0,295	0,067
240	0,256	0,2205	0,0355
130	0,148	0,144	0,004

($C_{skystas}$ ir C_{kietas} reiškia lyginamąją šilimą skystoje ir kietoje padėtyje.)

Taigi šitie daviniai patvirtina Nernsto postulatą, kad artinantis į absoliutinį nulį A ir U sutampa.

Pažvelgsime dabar Nernsto teoremos atžvilgiu į pusiausvirą rombinės sieros ir monoklininės sieros: $S_r \rightleftarrows S_m$.

Brönstedo rombinės ir monoklininės sieros lyginamųjų šilimų matavimai duoda $\beta = 1{,}15 \cdot 10^{-5}$ (β apskaitomas lygtimi: $\frac{dU}{dT} = C_r - C_m = 2\,\beta\,T$. Taigi suradus U kalbamajai reakcijai bet kuria temperatūra, galima pasinaudoti lygtimi (6) $U = U_0 + \beta T^2$ (mes čia koeficientus γ ir δ atmetame), kad surastume U_0, o jau suradę U_0, galėsime apskaityti U kalbamajai reakcijai įvairiomis temperatūromis, ir sulyginti tuos dydžius su nustatytais kalorimetriniu metodu. Už vis paprasčiau surasti vidaus energijos atmaina U, pereinant rombinei sierai į monoklininę tam tikra temperatūra, tai išmatuoti tirpimo šilimas, sakysime, sieros anglyje rombinės ir monoklininės sieros ta temperatūra. Pagal pirmąjį termodinamikos dėsnį skirtumas tirpimo šilimų ir bus U, t. y. skirtumas vidaus energijos rombinės ir monoklininės sieros. Šituo metodu ir matavo U Brönstedas rombinei sierai į monoklininę pereiti.

Taigi pagal $\beta = 1{,}15 \cdot 10^{-5}$ ir lygtį $U = U_0 + \beta T^2$ surandame $U_0 = 1{,}57$ kalorijų, laikant 1 gramui sieros, ir dabar ta pačia lygtimi naudojamės, U (iš lygties $U = 1{,}57 + 1{,}15 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$) apskaityti įvairiomis temperatūromis. Gauname tokius davinius:

T	$U_{apskait.}$	$U_{nustatyt.}$
273°	2,4 kal.	2,43 kal. (skaitant 1 gr. medžiag.)
368°	3,19 „	3,13 „

Žinant $U_0 = 1{,}57$ galima pasinaudoti lygtimi (5) $A = U_0 - \beta T^2 = 1{,}57, -1{,}15 \cdot 10^{-5} T^2$, A įvairiomis temperatūromis apskaityti. Išmatavus rombinės ir monoklininės sierų lyginamuosius tūrius įvairiomis temperatūromis, galima nustatyti A. Kita lentelė rodo, kad Nernsto lygtimi apskaityti A, ir dilatometriniais matavimais surasti A, sutampa.

T	$A_{apskait.}$	$A_{nustatyt.}$
273°	0,72	0,71 (skaitant 1 gr. sieros)
288,5°	0,64	0,61
291,6°	0,63	0,59
298,3°	0,57	0,55

Taigi mes matome, kad kylant temperatūrai laisva energija kalbamosios reakcijos krinta, o vidaus energija U auga.

Galop lygtimi $A = U_0 - \beta T^2 = 1{,}57 - 1{,}15 \cdot 10^{-5} T^2$ galima pasinaudoti, perėjimo taškui apskaityti, kitaip sakant, tą temperatūrą, kuria rombinė ir monoklininė siera yra pusiausviroje. Termodinamika sako, kad pusiausvirą pasiekus laisvos energijos atmaina ir, vadinasi, darbas bus lygus nuliui, pereinant iš vienos formos į antrą arba atvirkščiai. Taigi pusiausvirai galioja lygtis: $1{,}57 - 1{,}15.10^{-5} T^2 = 0$, iš kur teka $T = \sqrt{\frac{1{,}57}{1{,}15 \cdot 10^{-5}}} = 369{,}5^0$, tuo tarpu kaip tiesiais matavimais perėjimo temperatūra sierai surasta lygi $368{,}4^0$.

Panašiai galima traktuoti ir perėjimą iš kietos padėties į skystą padėtį, arba tirpimo procesus. Visi šitie procesai pasižymi dar smarkesniu augimu vidaus energijos, ir smarkesniu puolimu laisvos energijos, kaip alotropinės transformacijos. Nustačius kalorimetriškai lyginamąsias šilimas kietos ir skystos fazių tam tikra temperatūra, iš lygties

$$\frac{dU}{dT} = C_{kiet.} - C_{skyst.} = 2\beta T$$

surasime β, o suradę β iš lygties $U = U_0 + \beta T^2$ surasime U_0. Taigi galėsime apskaityti U kitoms temperatūroms ir pagaliau iš lygties $A = U_0 - \beta T^2$ apskaitysime A įvairioms temperatūroms. Panašius apskaitymo rezultatus benzolui duoda ši lentelė (t. y. duoda U ir A atmainas įvairiomis temperatūromis tirpstant benzolui):

T	U	A (iš darbų Barkero, liečia grammolekulę benzolo)
0°	940	940 kalorijų
10°	941,23	938,77
20°	944,49	935,1
50°	970,75	909,25
100°	1063,00	817
200°	1430	450
278,4°	1900	0 (absoliutinė benzolo tirpimo temperatūra).

Taigi mes matome, kad tirpimo temperatūra laisvos energijos atmaina, pereinant kietam benzolui į skystą, yra lygi nuliui, tuo tarpu kaip vidaus energija yra lygi 1900 kalorijų, laikant grammolekulei benzolo. Taigi čia mes turime kaip tiktai labai griežtą pavyzdį Berthelot'o principo prasilenkimo su faktais. Bet tuo pačiu laiku mes matome, kad artinantis į absoliutinį nulį U ir A taip pat artėja ir visiškai sutampa pasiekus absoliutinį nulį.

Pagaliau duosime dar vieną pavyzdį, parodydami, kaip pasirėmus Nernsto teorema galima apskaityti galvaninio elemento elektrovaromąją jėgą. Paimsime Clarko elementą, kuris sudarytas iš amalgamuoto cinko elektrodo įmerkto į sotų tirpalą $ZnSO_4 . 7H_2O$ ir iš gyvsidabrio elektrodo, kontakte su merkuro sulfatu Hg_2SO_4. Čia mes turime reakciją:

$$Zn + Hg_2SO_4 + 7H_2O \rightleftarrows ZnSO_4 . 7H_2O + 2Hg.$$

Šitos reakcijos atpalaiduota šilima virsta čionai elektros energija. Apskaitymas čia daromas temperatūrai —9°, nes tai yra eutektikos taškas sočiam cinksulfato tirpalui (vadinasi, — 9° C. sotus cinksulfato tirpalas yra pusiausviroje su kristalohydratu $ZnSO_4 . 7H_2O$).

Thomseno ir kitų kalorimetriniai matavimai rodo, kad susidarymas $ZnSO_4$ atpalaiduoja 230.090 kalorijų. Taigi šita šilima, termodinamikos taisyklėmis, reikės paimti su ženklu —. Taip pat kalorimetriniai matavimai sako, kad susidarymas $ZnSO_4 . 7H_2O$ (iš $ZnSO_4$ ir $7H_2O$) atpalaiduoja 22.690 kalorijų. Vadinasi, reakcija $Zn \rightleftarrows ZnSO_4 . 7H_2O$ duoda šilimos efektą iš viso —252.780 kalorijų.

Antra vertus, kadangi mes čia turime kristalo hydratą prie eutektikos taško, tai susidarymas $7H_2O$ iš 7 molekulių ledo absorbuoja 7.1580* = 11.060 kalorijų, ir reakcija $Hg_2SO_4 \rightarrow Hg_2$ absorbuoja 175.000 kalorijų. Taigi iš viso vykstant aukščiau duotai reakcijai absorbuojama šilimos + 186.060 kalorijų.

Termodinamikos pirmuoju dėsniu reakcijos $Zn + Hg_2SO_4 + 7H_2O \rightleftarrows ZnSO_4 . 7H_2O + 2Hg$ šilimos efektas yra lygus sumai atpalaiduotos ir absorbuotos šilimų. Taigi parašytos reakcijos šilimos efektas yra —252.780 + 186 060 = — 66.720

*) 1580 cal. yra slapta ledo tirpimo šilima —9°C laikant vienai grammolekulei ledo.

kalorijų arba laikant 1 gramekvivalentui medžiagos — 33.360 kalorijų. Taigi $U = +33.360$ kalorijų. Šitie daviniai galioja temperatūrai 18° C. arba $T = 291°$.

Norint pasinaudoti Nernsto lygtimis, reikia turėti lyginamąsias šilimas reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų. Šitie daviniai 10° C. toki: $Zn = 6{,}0$ kalorijų; $Hg_2SO_4 = 31{,}0$ kalorijų; $7H_2O = 63{,}7$ kalorijų; $ZnSO_4 . 7H_2O = 89{,}4$ kalorijų ir $2Hg = 13{,}2$ kalorijų. Taigi reaguojančių medžiagų lyginamųjų šilimų suma yra $6 + 31 + 63{,}7 = 100{,}7$ kalorijų, o reakcijos produktų lyginamųjų šilimų suma $89{,}4 + 13{,}2 = 102{,}6$ kalorijų ir $\frac{dU}{dT} = C_1 - C_2 = 100{,}7 - 102{,}6 = -1{,}9$, laikant 2 gramekvivalentams medžiagos, o 1 gramekvivalentui bus —0,95. Taigi, Nernsto teorema, $2\beta T = -0{,}95 = 2\beta . 283$, nes mūsų daviniai duoti temperatūrai 10° C. arba 283° absoliutinės škalos. Iš čia $\beta = -0{,}0017$.

Iš $U = +33360 = U_0 + \beta T^2$ gausime: $U_0 = +33360 - \beta T^2 = +33505$, imant $T = 291$, ir iš $A = U_0 - \beta T^2 = +33505 - (-0{,}0017 . 264^2) = +33505 + 0{,}0017 . 264^2$*) $= 33623$ kalorijų arba $33623 . 4{,}2$ džiaulių (wattų). Kadangi mes čia apskaitėme šilimą gramekvivalentui, tai elektrovaromoji jėga $E = \frac{33623 \cdot 4{,}2}{96540} = 1{,}4638$ voltų, tuo tarpu kaip matavimu Clarko elemento elektrovaromoji jėga nustatyta lygi 1,4624. Taigi matavimai ir Nernsto teorema duoda gangreit tuos pačius dydžius.

Taip pat Nernstas parodė, kad visai eilei reakcijų kondensuotose sistemose jo teoremą galima vykusiai taikinti. Bet ir homogeninėms sistemoms, vadinasi reakcijoms dujose ir tirpaluose, Nernsto teorema duoda patenkinamus rezultatus, tik pastaruoju atsitikimu reikia žinoti integracijos konstantas integruotai Clapeyrono lygčiai. Reikia tačiau pasakyti, kad Nernsto teorema vis delto nėra tiesioginis darbo iš reakcijos šilimos apskaitymas. Toksai apskaitymas, pagal Nernstą, reikalauja be reakcijos šilimos žinojimo, dar visos eilės kalorimetrinių davinių, ir todel nėra paprastas, kaip rodo duoti čia pavyzdžiai.

*) A apskaitomas čionai, kaip jau anksčiau paminėta, eutektikos taškui — $9°C = 264°$ abs.

Daug paprastesnis dalykas yra išmatuoti galvanometru elektrovaromoji jėga įvairiomis temperatūromis, ir jau remiantis Gibbso-Helmholtzo lygtimi, apskaityti šilima reakcijos, vykstančios galvaniniam elemente. Taigi paprastesnių santykių reakcijos šilimos ir maksimum darbo problema ir šiandien nėra dar išspręsta ir yra ateities dalykas.

Tokiomis sąlygomis tenka pasitenkinti tuo chemiško giminingumo matu, kurį davė Helmholtz'as 1881 metais, nagrinėdamas tas jėgas, kurių vandens molekulės traukiamos prie tirpalų. Mes jau anksčiau parodėme, kaip galima apskaityti maksimum darbas, kada 1 grammolekulė vandens grįžtamai ir izotermiškai perkeliama į tirpalą. Tasai darbas yra lygus sistemos laisvos energijos atmainai, o šituo atveju laisva energija yra tikras chemiško giminingumo matas. Helmholtzas aplamai duoda tokią diferencinę lygtį šituo atveju: $\frac{\vartheta F}{\vartheta m} = \int_{P}^{p} vdp$, ir dalina išvestina $-\frac{\vartheta F}{\vartheta m}$ Helmholtz'as vadina jėgą, kurios vanduo yra traukiamas prie tirpalo. Čionai ϑF reiškia be galo mažą laisvos energijos atmainą, o ϑ m be galo mažą vandens masę. P reiškia sočių vandens garų spaudimą, o p vandens garų spaudimą virš tirpalo. Šita Helmholtzo lygtis yra ta pati lygtis, kurią mes anksčiau gavome izotermiškai ir grįžtamai vandens destiliacijai trimis laipsniais.

Jeigu mums, pavyzdžiui, reikia surasti cheminį vandens ir stiprios sieros rūkšties giminingumą, tai eidami Helmholtzo nurodytu keliu mes galime apskaityti maksimum darbą

$$A = \int_{p_1}^{p_0} vdp = RT \ln \frac{p_0}{p_1}$$

laikant 1 grammoekulei vandens. Čia p_0 reiškia vandens sočių garų spaudimą, o p_1 vandens garų spaudimą virš stiprios sieros rūkšties. Jeigu mes pastatytume sau klausimą, koks giminingumas tyros sieros rūkšties (absoliutiškai sausos) ir vandens molekulės, tai mes gautume šituo atveju $A = \infty$ nes čia $p_1 = O$ ir $\ln p_1 = -\infty$. Tas rodo, kad toksai atsitikimas negali būti realizuotas (t. y. negali būti sausos H_2SO_4 kontakte su H_2O garais). Taigi čia mes galime pasinaudoti garų spaudimu, kad apskaitytume maksimum darbą ir, vadinasi, cheminį giminingumą. Bet tam pačiam tikslui mes galime pasinaudoti

ir osmotiniu spaudimu, nes puslaidžių membranų pagalba mes visuomet galime perkelti grammolekulę vandens iš tirpalo osmotinio spaudimo P_0 į tirpalą osmotinio spaudimo P_1, atlikdami tokį perkėlimą grįžtamai ir izotermiškai. Kai kuriais atvejais medžiagos chemiškam gimininingumui apskaityti, galima vieton garų spaudimo arba osmotinio spaudimo pasinaudoti jos tirpingumu. Bet už vis dažniau tos ar kitos reakcijos chemiškam gimininingumui surasti, iš reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sudaromas galvaninis elementas arba galvaninė celė, ir matuojama elektrovaromoji jėga, nes elektrovaromoji jėga yra kaip tiktai reakcijos maksimum darbas, išreikštas voltfaradejais.

Kiek vėliau, būtent 1883 metais Helmholtzo mintį pagavo Van't Hoffas ir pasirėmęs Helmholtzo koncepcija išvedė savo izotermos arba maksimum darbo lygtį: $A = RT\,(\ln K - \Sigma n \ln C)$.

Keliais pavyzdžiais parodysime, kaip galima šitą Van't Hoffo lygtį taikinti elektromotorinėms reakcijoms, t. y. tokioms reakcijoms, kurios yra elektros energijos versmė.

Paimsime visų pirma ionizacijos reakcija: $Me + n^+ \rightleftarrows Me^{n+}$. Šita reakcija, galima sakyti, akimirkoje duoda pusiausvirą, kada mes tokį metalą, kaip, sakysime cinkas arba varis įmerkiame į elektrolytą, kuriame yra to metalo ionai. n čia reiškia metalo valentingumą, nes koks metalo valentingumas, tiek prie jo prisijungia teigiamos elektros faradejų. Imerkus metalą į elektrolytą, kuriame yra jo ionai, metalas ionizuojasi, vadinasi teigiama elektra su metalo atomais veržiasi į elektrolytą. Šitam veržimuisi priešinasi osmotinis spaudimas metalo ionų elektrolyte ir elektrostatinė trauka artimiausio metalui sluoksnio elektro — teigiamų ionų ir metalo neigiamo įlydžio, nes metalas pasilieka užtaisytas neigiamai, kada dalis jo atomų su teigiamais įlydžiais patenka į elektrolytą. Aprašytas čia ionizacijos procesas vyksta nepaprastu greitumu ir todel veikiančių čia jėgų pusiausvira, kaip jau pasakyta, nusistato akimirkoje. Tarp kitko Nernstas vadina metalo tendenciją ionizuotis jo tirpimo arba ionizacijos spaudimu.

Šitai reakcijai galioja masių veikimo dėsnis, vadinasi

$$K = \frac{[Me^{n+}]}{[Me]} = \left[Me^{n+}\right] \text{ nes } \left[Me\right] = \text{metalo koncentracija}$$

= konstanta (čia skliaustuose parodytos pusiausviros koncentracijos metalo ionų elektrolyte ir metalo).

Taigi Van't Hoffo izoterma pritaikinta ionizacijos procesui atrodo tokia: $A = RT(\ln K - \ln [Me^{n+}])$. Čionai $[Me^{n+}]$ reiškia faktiną metalo ionų koncentraciją elektrolyte. Taigi pabrėšime čia dar, kad nėra jokios prasmės kalbėti apie cheminį giminingumą tos ar kitos reakcijos, tos ar kitos medžiagos be sąlygų. Van't Hoffo izoterma rodo, kad giminingumas tarp kitko pareina nuo koncentracijos. Mes galime parinkti koncentracijas taip, kad jos būtų normalinės, t. y. lygios vienetui arba, kad koncentracijų santykis būtų lygus vienetui. Tokiomis sąlygomis antrasai Van't Hoffo izotermos narys virsta nuliu ir tada $A = RT\ln K$. Čia mes matome pusiausviros konstantos K santykį su cheminiu giminingumu, būtent ta prasme, kad cheminis giminingumas arba maksimum darbas yra proporcingas lgK, kada mes imame reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų normalines koncentracijas, arba kada santykis tų koncentracijų yra lygus vienetui.

Grįždami dabar prie Van't Hoffo izotermos, pritaikintos ionizacijos procesui, išreikšime maksimum darbą elektriniais vienetais — wattais arba džiauliais. Tada mes gausime tokią lygtį: $-nF.E = RT(\ln K - \ln [Me^{n+}])$. Elektros darbas čia išreikštas kaipo elektrovaromosios jėgos voltais ir elektros kiekio kulonais sandauga. F reiškia tam tikrą kulonų skaičių, būtent 96540, o n reiškia metalo valentingumą. Kiekvienas metalo ionas turi tiek F, koks jo valentingumas. Čia tasai elektros darbas imamas su ženklu — todel, kad ionizuojantis metalui, teigiama elektra slenka prieš veikiančią jėgą (metalas užtaisytas neigiamai, o artimiausis metalui elektrolyto sluoksnis teigiamai. Taigi veikianti jėga, elektrostatinė jėga, varo teigiamus ionus iš elektrolyto į metalą, o kada metalas ionizuojasi, tai jo ionai slenka prieš tą jėgą).

Iš elektros vienetais išreikštos izotermos teka:

$$E = -\frac{RT}{nF}\ln K + \frac{RT}{nF}\ln [Me^{n+}].$$

Kada $[Me^{n+}] = 1$, tada $E = -\frac{RT}{nF}\ln K = E_0$. Šitas dydis vadinasi metalo normaliniu ionizacijos potencialu, vadinasi potencialu tokiomis sąlygomis, kada 1 litre tirpalo yra 1 metalo

gramionas. Taigi aplamai iš Van't Hoffo izotermos mes gauname tokią formulą metalų ionizacijos potencialams (kationų potencialams): $E_{kat} = E_{0\,kat} + \frac{RT}{nF} \ln C$.

Čia ženklas C reiškia kationų koncentraciją elektrolyte. Panašią formulą mes turime ir anionų ionizacijos potencialams, būtent: $E_{an} = E_{0\,an} - \frac{RT}{nF} \ln C$.

Čia ženklas — bus todel, kad apskaitant elektros darbą ionizuojantis anionams, sakysime chlorui arba deguoniui, tas darbas reikia imti su ženklu +. Šitos dvi formulės įgalina mus apskaityti metalų ir metaloidų elektrinį potencialą (elektroteigiamų ir elektroneigiamų elementų), o tasai potencialas čia yra tikras matas laisvos energijos atmainos, sujungtos su ionizacija, kitaip sakant, yra tikras elemento cheminio gimiringumo matas.

Nernstas taiko metalo ir jo ionų pusiausvirai elektrolyte Lagrange'o principą. Perkelsime be galo mažą kiekį dx metalo gramionų nuo metalo į elektrolytą, kai jie yra pusiausviroj. Tokiu būdu nuo metalo į elektrolytą pereis dF kulonų teigiamos elektros, ir pereis prieš veikiančią elektrostatinę jėgą. Taigi mes čia atliksime elektrinį darbą $dF \,.\, E$. Čia E reiškia metalo ionizacijos potencialą. Tuo pačiu laiku bus atliktas osmotinis darbas metalo prieš jo ionų osmotinį spaudimą, būtent: $dx \,.\, RT \ln \frac{\pi}{P}$. Čia π reiškia metalo tirpimo arba ionizacijos spaudimą, Nernsto terminologija, o P reiškia metalo ionų elektrolyte osmotinį spaudimą. Lagrange'o principu suma šitų darbų yra lygi nuliui, vadinasi $dF \,.\, E + dx \,.\, RT \ln \frac{\pi}{P} = O$. Iš čia teka: $E = -\frac{dx}{dF} RT \ln \frac{\pi}{P}$. Bet $\frac{dF}{dx} = nF$, nes tai yra kulonų skaičius, kuris yra surištas su 1 metalo gramionu. Taigi $E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi}{P}$. Bet osmotiniam spaudimui galioja dujų dėsniai. Taigi $P = C \,.\, RT$. Čia C reiškia metalo ionų koncentraciją elektrolyte. Taigi $E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi}{RT} + \frac{RT}{nF} \ln C$. Metalo ionizacijos spaudimas yra charakteringa metalui konstanta, taip pat ir metalo valentingumas n, ir F, ir RT. Todel pirmas narys

lygties dešiniosios pusės yra konstanta. Pažymėsime ją ženklu $E_0\left(-\frac{RT}{nF}\ln\frac{\pi}{RT}=E_0\right)$. Tad mes gauname metalo potencialui tokią formulą: $E=E_0+\frac{RT}{nF}\ln C$ (ta pati formula kaip ir iš Van't Hoffo izotermos).

Iš čia aišku, kad Nernsto vadinamas ionizacijos spaudimas yra ne kas kita, kaip osmotinis metalo ionų spaudimas pusiausviroje tarp metalo ir ionų. Tokiems aktingiems metalams, kaip cinkas pusiausviros ionų koncentracija, kuri reiškia osmotinį spaudimą tokio didumo, kaip, sakysime, cinko ionizacijos spaudimas, yra labai didelė, nes tasai ionizacijos spaudimas yra labai didelis.

Kol kas fizika ir chemija neturi tikslaus metodo, kad nustatytų absoliutinius kationų ir anionų potencialus. Todel vartojami relatyvūs potencialai kaip metalų, taip ir metaloidų, nustatyti iš atžvilgio į vandenilio potencialą, skaitant šitą vandenilio potenčialą sauvališkai nuliu. Imamas vadinamasis normalinis vandenilio elektrodas. Tai yra gerai platinuotos platinos vamzdelis per pusę įmerktas į dvinormalinę sieros rūkštį, o per pusę apsuptas chemiškai tyro vandenilio atmosferos 1 amosferos spaudimu. Dvinormalinė sieros rūkštis yra disocijuota elektrolytiškai ligi 50%. Taigi vandenilio ionų koncentracija tokioje rūkštyje yra lygi vienetui. Vandenilio potencialas tokiomis sąlygomis laikomas nuliu. Jeigu su tokiu vandeniliu elektrodu sukombinuosime kokį nors metalinį elektrodą, tai mes turėsime galvaninę celę. Išmatavę tos celės elektrovaromąją jėgą kompensacijos metodu, mes ir gausime metalo ionizacijos potencialą, vandenilio potencialo atžvilgiu, laikomą nuliu. Absoliutinis aprašyto vandenilio elektrodo potencialas yra + 0,277 voltų (nevisiškai tikras). Potencialams mes suteikiame ženklą +, kada jų ionų osmotinis spaudimas yra didesnis, kaip jų ionizacijos spaudimas π. ir ženklą —, kada tasai metalų ionizacijos spaudimas yra didesnis, kaip osmotinis jų ionų spaudimas. Pirmuoju atveju metalai rodo tendencijos išsilydyti ant elektrodo ir suteikti tam elektrodui teigiamą elektros įlydį, o antruoju atveju jie rodo tendencijos ionizuotis ir suteikti teigiamą įlydį elektrolytui, o pačiam metalui neigiamą įlydį. Prisilaikant šitos tvarkos, ionizacijos potencialus elek-

troneigiamų elementų, teks pažymėti ženklu +, nes ionizuojantis jie suteikia elektrolytui neigiamą įlydį, o pačiam elektrodui teigiamą įlydį.

Tokiu būdu nustatyti normaliniai potencialai kai kuriems metalams ir metaloidams yra paduoti šitoje lentelėje.

Elementai		Ionizacijos potencialas E_0
K		— 2,92
Na		— 2,71
Ca		— 2,5
Mg		— 1,55
Al	(trivalentis)	— 1,34
Mn		— 1,0
Zn		0,76
Fe	(dvivalentis)	— 0,43
Cd		— 0,40
Co		— 0,29
Ni		— 0,22
Sn		— 0,14
Pb		— 0,13
H_2		— 0,00
Cu		+ 0,34
Hg	(vienvalentis)	+ 0,80
Ag		+ 0,8
Au	(vienvalentis)	+ 1,5
I_2		+ 0,54
Br_2		+ 1,08
Cl_2		+ 1,36
F_2		+ 1,90
O_2		+ 0,41

Šita potencialų eilė yra tuo pačiu laiku ir elementų laisvos energijos, arba cheminio gimiringumo eilė. Ženklai — suteikti tokių metalų potencialams, kurie rodo didelės tendencijos ionizuotis, taip kad elektrolytas arti nuo elektrodo užsitaiso teigiamai, o patsai elektrodas neigiamai. O kada metalo tendencija išsikrauti ant elektrodo yra didesnė kaip jo ionizacijos tendencija, tai tokių metalų potencialams suteikiamas ženklas +. Taigi tokie metalai, kaip kalis, cinkas, geležis, alavas, švinas ir tt. rodo didelės tendencijos ionizuotis ir turi — poten-

cialus, tuo tarpu, kaip tokie metalai, kaip varis, gyvsidabris, sidabras ir brangieji metalai pasižymi be galo silpna tendencija ionizuotis ir visuomet rodo labai didelio palinkimo išsikrauti ant elektrodo. Todel tokių metalų potencialai turi ženklą +.

Elektroneigiami elementai, kaip deguonis ir haloidai, ionizuodamiesi, užtaiso artimiausį nuo elektrodo elektrolyto sluoksnį neigiamai, o patį elektrodą teigiamai. Todel visų elektroneigiamų elementų potencialai pažymėti ženklu +. Pabrėšime, kad šitas potencialų pažymėjimas ženklais + ir — yra grynai sutartinas dalykas. Šitas pažymėjimas remiasi tuo, kokia elektra užsitaiso elektrodas. Bet galima atsižvelgti ir į tai, kokia elektra užsitaiso elektrolytas ir tada elektroteigiamų elementų potencialams reikėtų duoti ženklą +, o elektroneigiamų ženklą —. Bet šiandien fizikochemijoje laikomasi pirmojo pažymėjimo būdo.

Vandenilis potencialų lentelėje užima kaip ir vidurį, perkirsdamas elektroneigiamus ir elektroteigiamus potencialus. Taigi visi tie metalai, kurie turi neigiamus potencialus, atpalaiduoja vandenilį iš rūkščių ir vandens, tuo tarpu kaip vandenilis atpalaiduoja iš druskų tuos metalus, kurie turi teigiamus potencialus. Bet šitas dalykas yra sąlyginis, nes, kaip jau mes matėme, potencialai pareina nuo ionų koncentracijos elektrolyte. Taip pat sąlyginės reikšmės turi ir tas faktas, kad tie metalai, kurie potencialų lentelėje stovi aukščiau, atpalaiduoja iš druskų tuos metalus, kurie potencialų lentelėje stovi žemiau. Pavyzdžiui cinkas atpalaiduoja iš druskų varį. Bet, jeigu elektrolyte cinko ionų koncentracija bus didelė, o vario ionų koncentracija bus be galo maža, tai tada vario potencialas pasidarys labiau neigiamas, kaip cinko potencialas, ir varis atpalaiduos cinką. Tokį atsitikimą kaip tik mes turėsime, kada elektrolyte bus varis to ar kito kompleksinio junginio pavidale, sakysime, $K_2Cu(CN)_4$, nes tokiu atveju vario ionų koncentracija bus be galo maža. Pagal aukščiau duotą potencialų formulę galima iš anksto numatyti, kuriomis sąlygomis vienas metalas galės pakeisti antrą, arba priešingai. Taigi ir čia pasireiškia sąlyginė cheminio gimiringumo sąvokos reikšmė.

Norėdami parodyti, kokios reikšmės turi aukščiau paduoti elementų potencialai, padarysime čia dar trumpą apžvalgą kai kurių cheminių reakcijų, kurios gali eiti taip, kad atpalaiduotų

elektros energiją. Visų pirma užsiimsime Danielio elemento reakcija: $Zn + Cu^{++} \rightleftarrows Cu + Zn^{++}$. Čia cinkas pakeičia varį (cinkas ionizuojasi atimdamas iš vario ionų įlydžius ir tokiu būdu deionizuoja varį).

Pritaikinsime šitai reakcijai Van't Hoffo izotermą: $A=nF.E=RT(\ln K - \ln\frac{C_{zn}}{C_{cu}})$. Čia E reiškia Danielio elemento elektrovaromąją jėgą, kurią galima išmatuoti; F=96 540 kulonų ir n=2, nes vienas gramionas cinko, lygiai kaip ir vienas gramionas vario, yra dvivalenčiai ir todel per elektrolytą turi pereiti 2F, kad 1 gramatomas cinko ionizuotųsi ir 1 gramatomas vario deionizuotųsi. Taigi maksimum darbas Danielio reakcijos, išreikštas elektros vienetais, yra $nF.E=2F.E$ wattų. Todel elektrovaromoji Danielio elemento jėga $E=\frac{RT}{2F}\left(\ln K - \ln\frac{C_{zn}}{C_{cu}}\right)$. Čia C_{zn} ir C_{cu} reiškia cinko ir vario ionų koncentracijas elektrolyte. Kada tos koncentracijos lygios arba normalinės, tai antrasai narys skliaustuose yra lygus nuliui ir mes turime $E=\frac{RT}{2F}\ln K$ arba, pereinant į decimalius logaritmus ir pakeičiant R, T ir F jų vertėmis, gauname

$$E=\frac{8{,}32(273+18)}{2\cdot 96540}\cdot 2{,}303\lg K=\frac{0{,}058}{2}\lg K=0{,}029\lg K.$$

(Čia mes paėmėm R = 8,32 džiaulių, T = 273 + 18°). Iš šitos lygties mes galime apskaityti pusiausviros konstantą K Danielio elemento reakcijai, būtent: $\lg K=\frac{1{,}1}{0{,}029}=39$, iš kur teka $K=10^{39}$.

Čia mes paėmėm E = 1,1, nes tai yra Danielio elemento elektrovaromoji jėga. Kaip jau pasakyta, šitą elektrovaromąją jėgą galima išmatuoti, bet galima ją ir apskaityti pasirėmus aukščiau duota potencialų lentele. Pažymėsime cinko potencialą ženklu E_{zn} ir vario E_{cu}. Tad Danielio elektrovaromoji jėga $E=E_{cu}-E_{zn}$ (1). Elektrovaromoji jėga to ar kito galvaninio elemento yra lygi jo elektrodų potencialų skirtumui. Nustatant šitą skirtumą priimta šiandien potencialą + rašyti pirmuoju ir paskui rašyti potencialą —. Danielio elemente varis

užtaisytas teigiamai, o cinkas neigiamai. Todel ir rašoma taip, kaip parašyta 1 lygtis.

Antra vertus, $E_{cu} = E_{0cu} + 0{,}029 \lg C_{cu}$ ir

$$E_{zn} = E_{0zn} + 0{,}029 \lg C_{zn}.$$

Čia E_{0cu} ir E_{0zn} reiškia aukščiau apibrėžtus normalinius vario ir cinko potencialus. Tagi $E = E_{cu} - E_{zn} = E_{0cu} + 0{,}029 \lg C_{cu} - - E_{0zn} - 0{,}029 \lg C_{zn} = E_{0cu} - E_{0zn} - 0{,}029 \lg \frac{C_{cu}}{C_{zn}}$.*) Kada $C_{cu} = C_{zn}$ arba kada $C_{cu} = 1$ ir $C_{zn} = 1$, tai $E = E_{0cu} - E_{0zn}$. Iš potencialų lentelės mes turime: $E_{0cu} = +0{,}34$ ir $E_{0zn} = -0{,}76$. Taigi $E = +0{,}34 - (-0{,}76) = 0{,}34 + 0{,}76 = 1{,}1$ voltų.

Danielio elemento pusiausviros konstantą $K = \frac{C_{Ezn}}{C_{Ecu}}$. Čia mes turime santykį cinko ir vario ionų pusiausviros koncentracijų. Taigi gausime, kad Danielio elemento reakcijoje bus pasiekta pusiausvira tada, kada $K = 10^{39}$, t. y. kada elektrolyte cinko ionų koncentracija pasidarys 10^{39} kartų didesnė už vario ionų koncentraciją. Nustatyti tokį koncentracijų santykį bet kuriuo kitu būdu, išėmus elektrometrinį, negalima, nes praktiškai toksai koncentracijų santykis rodo, kad Danielio elemento reakcijoje pusiausvira bus pasiekta tada, kada visas varis bus cinko pakeistas, kitaip sakant, praktiškai elemento reakcija visuomet eina ligi galo.

Pasinaudosime dabar Nernsto formule, kad parodytume, kad Danielio elemento pusiausviros konstanta yra ne kas kita, kaip santykis Nernsto ionizacijos spaudimų cinko ir vario.

Pagal Nernstą, vario potencialas $E_{cu} = -0{,}029 \lg \frac{\pi_{cu}}{P_{cu}}$ ir cinko potencialas $E_{zn} = -0{,}029 \lg \frac{\pi_{zn}}{P_{zn}}$. Čia π reiškia vario ir cinko ionizacijos spaudimus, o P reiškia vario ir cinko ionų osmotinius spaudimus elektrolyte. Bet pagal osmotinę tirpalų teoriją $P_{cu} = RT \cdot C_{cu}$ ir $P_{zn} = RT \cdot C_{zu}$. Taigi $E_{cu} = -0{,}029 \lg \frac{\pi_{cu}}{RT \cdot C_{cu}}$ ir $E_{zn} = -0{,}029 \lg \frac{\pi_{zn}}{RT \cdot C_{zn}}$ ir vadinasi, Danielio elemento elektrovaromoji jėga $E = E_{cu} - E_{zn} = -0{,}029 \lg \frac{\pi_{cu}}{RT \cdot C_{cu}} + 0{,}029 \lg \frac{\pi_{zn}}{RT \cdot C_{zn}}$

*) Čia nesiskaitoma su potencialų 2 elektrolytų kontakto vietoje todel kad del vienodo kationų ir anionų greitumų tas potencialas beveik nulis.

$= 0{,}029 \lg \frac{\pi_{zn}}{\pi_{cu}} + \lg \frac{C_{cu}}{C_{zn}}$ arba kada $C_{cu} = C_{zn}$, $E = 0{,}029 \lg \frac{\pi_{zn}}{\pi_{cu}} =$ $= 0{,}029 \lg K$. Taigi $K = \frac{\pi_{zn}}{\pi_{cu}}$. O tas rodo, kad cinko ionizacijos spaudimas arba ionizacijos tendencija yra 10^{39} kartų didesnis, už vario ionizacijos spaudimą. Mes jau anksčiau pažymėjome, kad metalo ionizacijos spaudimas yra lygus jo ionų elektrolyte osmotiniam spaudimui, kada elektrolyte artimiausiam elektrodo sluoksny susidaro metalo ionų pusiausviros koncentracija.

Danielio elemento reakcijoje cinkas ionizuojasi ir įsigyja du teigiamus įlydžius, o varis deionizuojasi ir nustoja dviejų teigiamų įlydžių. Kada elemento teigiamų įlydžių skaičius didėja, arba neigiamų įlydžių skaičius mažėja, tai kalbame apie oksidaciją. O kada elemento teigiamų įlydžių skaičius mažėja arba neigiamų įlydžių skaičius didėja, tai kalbame apie redukciją. Taigi Danielio elemente tuo pačiu laiku turime oksidacijos ir redukcijos reakciją, nes cinkas oksiduojasi, o varis atsigaivina. Didis cheminių reakcijų daugumas yra visuomet eilė simultaninių oksidacijos ir redukcijos procesų. Visos be išimties reakcijos, kurios gali būti elektros energijos versme, yra oksidacijos ir redukcijos reakcijos. Taigi galima kalbėti apie oksidacijos ir redukcijos potencialus, kuriuos galima nustatyti (išreikšti tam tikru skaičiumi) stebint tokias reakcijos elektrometriškai.

Paimsime indą su mišiniu dviejų elektrolytų $FeCl_3$ ir $FeCl_2$, ištirpintų vandeny, ir įmerksime į šitą elektrolytą platinos vielą. Čia mes turėsime dvi tendencijas:

$$1)\ Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + (+) \text{ ir } 2)\ Fe^{++} + (+) \rightarrow Fe^{+++}.$$

Kuri iš tų tendencijų paims viršų, pareina nuo paimtų koncentracijų $FeCl_3$ ir $FeCl_2$. Jeigu pirmoji tendencija bus smarkesnė kaip antroji, tai trivalenčiai geležies ionai atiduos platinai vieną teigamą įlydį arba kitaip sakant, platina atiduos vieną elektroną, ir platina taps užtaisyta teigiamai. Jeigu antroji tendencija bus stipresnė, tai dvivalentė geležis atims iš platinos vieną teigiamą įlydį, arba kitaip sakant, suteiks jai vieną elektroną, ir platina taps užtaisyta neigiamai. Pirmuoju atveju mes kalbame apie oksidacijos potencialą, o antruoju apie redukcijos potencialą. Taigi to ar kito tirpalo oksidacijos galią galima tiesiai matuoti potencialų skirtumu platinos ir elektrolyto, į kurį

šita platina įmerkta: juo labiau bus teigiamas platinos elektrodas, juo didesnė bus elektrolyto tirpalo oksidacijos galia. Bet jeigu platinos elektrodas turės neigiamą įlydį, tai elektrolytas bus redukcijos agentu ir jo redukcijos galia bus juo didesnė, juo didesnis potencialų skirtumas neigamos platinos ir teigiamo elektrolyto. Šita prasme aukščiausią oksidacijos potencialą reiškia tirpalas $KMnO_4 + H_2SO_4$ vandeny ir aukščiausią redukcijos potencialą reiškia tirpalas $SnCl_2 + KHO$ vandeny. Pirmuoju atveju platina užtaisyta smarkiai teigiamai, o antruoju — smarkiai neigiamai.

Oksidacijos ir redukcijos potencialus galima išmatuoti sudarant galvaninį elementą iš oksidacijos arba redukcijos elektrodo ir pagalbinio elektrodo, kuriuo gali būti arba mūsų jau aukščiau minėtas normalinis vandenilio elektrodas, arba vadinamasis kalomelio elektrodas. Pastarasis sudaromas didesnio bandymo vamzdžio pavidalu, kuriame ant dugno įpilta tyro gyvsidabrio, ant gyvsidabrio yra sluoksnis pastos iš kalomelio ir KCl tirpalo ir, ant viso to, normalinis arba decinormalinis KCl tirpalas. Į bandymo vamzdį iš apačios įlydyta platinos viela, kuri yra kontakte su gyvsidabriu, o iš viršaus bandymo vamzdis užkimštas kaučuko kamščiu su skyle, pro kurią į KCl tirpalą įeina sifoninio vamzdžio galas. Šito sifoninio vamzdžio pagalba sudaromas kontaktas elektrolyto oksidacijos — redukcijos elektrodo ir kalomelio elektrodo. Kalomelio elekrodo absoliutinis potencialas yra + 0,56 voltų, kada KCl tirpalas normalinis, ir + 0,62 voltų, kada KCl tirpalas decinormalinis. Tokiu būdu mes galime, pavyzdžiui, sudaryti galvininę celę: *) $Pt \left| \begin{matrix} FeCl_3 \\ FeCl_2 \end{matrix} \right. \begin{matrix} nH_2O \end{matrix} \left| \begin{matrix} KCl \\ HgCl \end{matrix} \right| Hg.$

Šita celė atvaizduota čia schematiškai ir yra kombinacija platinos elektrodo, įmerkto į tam tikrų koncentracijų $FeCl_3$ ir $FeCl_2$ tirpalą, ir kalomelio elektrodo. Šitoje celėje mes turime reakciją: $Fe^{+++} + Hg \rightleftarrows Fe^{++} + Hg^+$. Vadinasi, platinos elektrodas gali būti ir teigiamas ir neigiamas. Jis bus teigiamas, kada vyraus tendencija trivalentės geležies virsti dvivalente. Tada geležies ionas atiduos vieną teigiamą įlydį platinai (arba gaus iš platinos vieną elektroną), ir tasai įlydis, pasiekęs gyvsi-

*) Visais tokiais atvejais reikia imti gerai platinuotą platiną.

dabrio elektrodą sudarys ten gyvsidabrio joną. Kitaip sakant, gyvsidabris atiduos elektroną ir bus neigiamu elektrodu. Jeigu gi vyraus tendencija dvivalentės geležies virsti trivalente, tai dvivalentė geležis paims 1 teigiamą įlydį iš platinos. Tokiu būdu platinos elektrodas bus neigiamas ir jis teiks elektronus gyvsidabriui, kurie ir deionizuos gyvsidabrio ionus. Tokiu būdu, šituo atveju, gyvsidabrio elektrodas bus teigiamas.

Priėmę pirmą tendenciją, t. y. reakciją iš kairės į dešinę pusę, ir taikindami Van't Hoffo izotermos lygtį mes turėsime: $A = RT\left(\ln K - \ln \frac{[Fe^{++}]\,[Hg^{+}]}{[Fe^{+++}]\,[Hg]}\right)$*) arba išreiškiant elektriniais vienetais ir apskaitant elektrovaromąją jėgą turėsime:

$$E = 0{,}058\left(\lg K - \lg \frac{[Fe^{++}]\,[Hg^{+}]}{[Fe^{+++}]\,[Hg]}\right) = 0{,}058\left(\lg K - \lg \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} + \lg \frac{[Hg]}{[Hg^{+}]}\right).$$

Bet $K = \frac{[Fe^{++}]_E}{[Fe^{+++}]_E} \cdot \frac{[Hg^{+}]_E}{[Hg]_E}$, o $\lg \frac{[Hg]}{[Hg^{+}]}$ kalomelio elektrodo potencialas yra taip pat konstanta ir todel gali būti sujungta su pusiausviros konstanta K, ir tada mes gausime elektrovaromajai jėgai tokią lygtį: $E = 0{,}058 \lg K' - 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$ arba $E = E_0 - 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$, jeigu mes parašysime $0{,}058 \lg K' = E_0$. Aišku, kad $E = E_0$, kada $[Fe^{++}] = [Fe^{+++}]$.

Mes čia duosime Peterso matavimo vaisius lentelės pavidale. Petersas atliko matavimus visos eilės ferri ir ferro mišinių potencialų.

Fe^{++} ir Fe^{+++} %		E celės išmatuota elektrovar. jėga	Potencialas Fe^{+++}/Fe^{++}	E_0 apskaitytas	K apskaitytas $\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$ pusiausvirai
0,5	99,5	0,296	0,856	0,428	
1	99	0,312	0,872	0,427	
2	98	0,331	0,891	0,428	
10	90	0,375	0,935	0,430	vidutinis dydis $10^{7,45}$
50	50	0,427	0,987	0,427	
90	10	0,483	1,043	0,428	
99	1	0,534	1,094	0,419?	

*) Čia skliaustais pažymėtos ionų ir kitų medžiagų koncentracijos. Ženkliuku E pažymėtos pusiausviros koncentracijos.

Pažymėsime platinos potencialą ženklu E_{pt} ir kalomelio elektrodo potencialą ženklu E_c. Kadangi čia platina yra teigiamai užtaisyta, o gyvsidabris neigiamai, tai celės elektrovaromoji jėga yra $E = E_{Pt} - E_C$, iš kur teka: $E_{Pt} = E + E_C = E + 0{,}56$, nes Peters vartoja kalomelio elektrodą su normaliniu KCl tirpalu. Tokiu būdu iš išmatuotos elektrovaromosios jėgos apskaitoma platinos, įmerktos į mišinį $FeCl_3$ ir $FeCl_2$, potencialas arba Fe^{+++}/Fe^{++} potencialas. O imant galvon pažymėtas lentelėje ferri ir ferro ionų koncentracijas iš lygties:

$$E = E_0 - 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

apskaitoma E_0 ir pagaliau iš $E_0 = 0{,}058 \lg K$ apskaitoma K. Taigi čia visuose tuose eksperimentuose srovė celės vidury eina nuo kalomelio elektrodo į platiną, vadinasi elektronai eina iš platinos į elektrolytą ir redukuoja trivalentę geležį.

Iš lentelės mes matome, kad dydis E_0 iš tikrųjų yra konstanta. Be to vidutinis dydis iš visos eilės apskaitytų K yra $10^{7,65}$. Tas rodo, kad pusiausvira ferro ir ferri ionų bus pasiekta tik tada, kada koncentracija ferro ionų pasidarys daugiau, kaip 10 milijonų kartų didesnė už koncentraciją ferri ionų. Taigi visuose Peterso eksperimentuose, turime redukciją trivalentės geležies, nes nurodytas čia koncentracijų santykis nebuvo pasiektas ir negalėjo būti pasiektas.

Paimsime dar vieną oksidacijos — redukcijos reakciją, kuri dažnai vartojama analitinėje chemijoje ir kuri yra kiek painesnė, būtent oksidacija geležies monoksido druskų kalipermanganatu: $2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightleftarrows K_2SO_4 + MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ arba rašant šitą reakciją ionais:

$$MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$$

Iš šitų medžiagų mes galime sudaryti tokią galvaninę celę:

$$Pt^+ \left| \begin{matrix} KMnO_4 \\ MnSO_4 \\ H_2SO_4 \end{matrix} nH_2O \right| \begin{matrix} FeSO_4 \\ Fe_2(SO_4)_3 \end{matrix} nH_2O \Big| Pt^-$$

Tokioje celėje viršuj parašyta reakcija bus elektros energijos versme. Elektrovaromoji jėga bus lygi skirtumui potencialų platinos, įmerktos į permanganatą, ir platinos, įmerktos į geležies druskų tirpalą. Platina įmerkta į permanganatą bus užtaisyta teigiamai ir, vadinasi, čia mes turėsime oksidacijos potencialą. Taikindami Van't Hoffo izotermos lygtį at-

skiriems elektrodams mes turėsime žiūrėti tokių reakcijų: 1. permanganato tirpale $MnO_4^- + 8H^+ + 5 \rightleftarrows Mn^{++} + 4H_2O$ (čia 5 elektronai arba 5 F imami iš platinos elektrodo ir todel platina šitoje vietoje teigiama); 2) $5\,Fe^{++} + 5 \rightleftarrows 5\,Fe^{+++}$. Taikindami izotermą pirmajai iš tų reakcijų mes turėsime:

$$A = 5\,FE = RT\left(\ln K - \ln \frac{[Mn^{++}]}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}\right)^*),$$

išreiškiant elektriniais vienetais. Iš čia mes gauname:

$$E = \frac{0{,}058}{5} \lg K - \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[Mn^{++}]}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8},$$

arba $E = E_0 + 0{,}0116 \lg \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{++}]}$, jeigu mes parašysime: $E_0 = \frac{0{,}058}{5} \lg K$. Čia K reiškia pusiausviros konstantą pirmajai reakcijai. Tokiu būdu mes gauname oksidacijos potencialo formulą. Ir čia $E = E_0$, kada $\frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{++}]} = 1$.

Tokiu pat būdu platinos potencialui, įmerktos į geležies druskų tirpalą, gausime lygtį: $E' = E_0' + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$. Šitos abidvi formulės rodo, kad reikia prie permanganato tirpalo pridėti mangansulfato, arba kitoje formoje, mangano ionų, kad potencialas E būtų aiškiai apibrėžtas. Iš tikrųjų jeigu nepridėti mangano ionų, tai jų koncentracija bus nulis ir iš formulės matyti, kad jų potencialas bus tada neapibrėžtas. Lygiai, jeigu prie ferri ionų nebus pridėta ferro ionų, potencialas $Fe^{++}|Fe^{+++}$ bus neapibrėžtas, nes tada antroje formulėje $[Fe^{++}] = 0$.

Permanganato potencialas, kai yra dalyvaujančių ionų normalinės koncentracijos, yra + 1,52, o geležies druskų potencialas taip pat prie normalinių koncentracijų ferri ir ferro ionų yra + 0,75. Abudu šitie potencialai duoti čionai normalinio vandenilio elektrodo atžvilgiu, vadinasi atžvilgiu sutartinai priimto nulinio potencialo. Taigi permanganato ir geležies chloridų celė su platinos elektrodais, prie dalyvaujančių ionų normalinių koncentracijų, turi elektrovaromąją jėgą $E = 1{,}52 - 0{,}75 = 0{,}77$ voltų. Potencialus ir elektrovaromąją jėgą, bet kurioms kitoms koncentracijoms, galima apskaityti iš aukščiau duotų dviejų formulų.

*) Šitoje formulėje nefigūruoja H_2O koncentracija, nes kaipo pastovus dydis $[H_2O]^4$ įeina į K.

Taigi elektrochemijoje galima operuoti oksidacijos ir redukcijos procesais, iš anksto nustatant reaguojančių medžiagų koncentracijas, ir iš anksto žinant chemiško gimiringumo didumą tuo ar kitu atveju. Vadinasi elektrochemikas gali tiksliai kontroliuoti oksidacijos ir redukcijos procesus, o tie procesai turi ne tik teorijai, bet ir technikai didžiausios reikšmės.

Neutralizuojant bet kurią rūkštį bet kuriuo šarmu praskiestame vandens tirpale, šilimos efektas susidaro daugumoje atsitikimų 14 000 kalorijų, skaitant 1 gramekvivalentui. Šitą faktą galima tik interpretuoti priimant elektrolytinę disociaciją rūkščių, druskų ir vandens. Tada visais atvejais nepaisant to, koki bus paimti rūkštis ir šarmas, neutralizacijos reakcija yra tokia: $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$.

Taikinant šitai reakcijai Van't Hoffo izotermą $A = RT(\ln K - \Sigma n \ln C)$ mes turėsime $K = \frac{C_{eH_2O}}{C_{eH+} \cdot C_{eOH-}}$ ir $\Sigma n \ln C = \frac{C_{H_2O}}{C_{H+} \cdot C_{HO-}}$

Vadinasi, išreikšdami elektriniais vienetais darbą ir apskaitydami neutralizacijos reakcijos elektrovaromąją jėgą, gausime:

$$E = 0{,}058 \left(\lg \frac{C_{eH_2O}}{C_{eH+} \cdot C_{eOH-}} - \lg \frac{C_{H_2O}}{C_{H+} \cdot C_{OH-}} \right).$$

Čia ženklais C_e pažymėtos koncentracijos neutralizacijos reakcijos dalyvių pusiausviroje, o paprastais ženklais C tų pačių dalyvių faktiškos koncentracijos. Taigi $C_{eH_2O} = C_{H_2O}$, nes visais atvejais vandens koncentracija bus ta pati. Todel

$$E = 0{,}058 \left(\lg \frac{1}{C_{eH}{}^+ \cdot C_{eOH}{}^-} - \lg \frac{1}{C_H{}^+ \cdot C_{OH}{}^-} \right) =$$

$$= -0{,}058 \lg C_{eH}{}^+ \cdot C_{eOH}{}^- + 0{,}058 \lg C_H{}^+ \cdot C_{OH}{}^-$$

Kada $C_{H+} = 1$ ir $C_{OH-} = 1$, tai yra kada vandenilio ir hydroksilo ionų koncentracijos yra normalinės, tai neutralizacijos elektrovaromoji jėga $E = -0{,}058 \lg C_{eH+} \cdot C_{eOH-} = -0{,}058 \lg K_w$, nes $C_{eH+} \cdot C_{eOH-} = 10^{-14} = K_w$. Taigi, žinant vandens elektrolytinės disociacijos konstantą K_w, galima apskaityti neutralizacijos reakcijos elektrovaromąją jėgą ir atvirkščiai, varant neutralizacijos reakciją tokiu būdu, kad ji būtų galvaninės celės reakciją, ir išmatavus tos celės elektrovaromąją jėgą, galima apskaityti vandens elektrolytinės disociacijos konstantą. Iš viršuj duotos elektrovaromajai jėgai lygties išteka:

$$E = -0{,}058 \lg 10^{-14} . = 0{,}058 . 14 = + 0{,}812 \text{ voltų.}$$

O apskaitę E iš neutralizacijos šilimos, kitaip sakant, taikindami Berthelot'o principą, gausime:

$$\frac{14 \cdot 000 \cdot 4{,}2}{96540} = 0{,}61 \text{ voltų.}$$

Iš tikrųjų elektrovaromoji jėga yra lygi 0,82 voltų. Vadinasi, kada neutralizacijos reakcija vyksta elektromotoriškai, tai gaunama daugiau darbo, ne kaip atitinka neutralizacijos reakcijos šilimą. Todel Gibbso-Helmholtzo lygtimi elektrovaromoji jėga šitos reakcijos, arba šitos reakcijos darbas, turi teigiamą temperatūrinį koeficientą, kuris yra lygus $\frac{0{,}812-0{,}61}{291} = +\,0{,}0007$. Bet visa tai liečia tokį atsitikimą, kada vandenilio ir hydroksilo ionų koncentracijos elektrolytuose yra normalinės.

Paimsime dabar tokį atsitikimą, kada, sakysime, tos koncentracijos yra šimtiniai normalinės, ir sudarysime iš O,OlNHCl, O,OlNNaOH ir dviejų vandenilio elektrodų 1 atmosferos spaudimu tokią galvaninę celę:

$$\text{Pt.H}_2 \left| \begin{matrix} \text{HCl aq} \\ 0{,}01 \end{matrix} \right| \text{NaCl} \left| \begin{matrix} \text{NaOH aq} \\ 0{,}01 \end{matrix} \right| \text{H}_2\text{Pt.}$$

Šita celė yra koncentracijos celė vandenilio ionų koncentracijos atžvilgiu, kuri, koncentracija, yra skirtinga rūkštyje ir šarme, tuo tarpu kaip vandenilio elektrodas ir vienu ir kitu atveju yra tas pats, nes čia mes turime platinos elektrodą, apsuptą vandenilio 1 atmosferos spaudimu. Šitoje celėje mes taip pat turime neutralizacijos reakciją, nes celė bus elektrovaromosios jėgos versmė tol, kol visa HCl bus neutralizuota NaOH. NaCl tirpalas įterptas tarp rūkšties ir šarmo tam, kad sutrukdytų kiek galima labiau difuziją šarmo į rūkštį ir atvirkščiai, nes turint vietos žymiai difuzijai šarmo ir rūkšties koncentracija keisis, ir todel elektrovaromoji jėga bus nepastovi. Įterpę gi tarp šarmo ir rūkšties druską, prašalinsime šitą trūkumą ir galėsime išmatuoti elektrovaromąją jėgą. Matavimai duoda rezultatą 0,629 voltų.

Apskaitysime dabar šitos koncentracijos celės, arba kitaip vadinamosios, „rūkšties — šarmo“ celės, elektrovaromąją jėgą pagal Nernsto formulę elektrodų potencialams. Mes čia turime du vandenilio elektrodus ir kiekvienam iš jų veikia formule $E = E_0 + 0{,}058 \lg C_{H+}$. Bet $C_{H+} = 0{,}01$ rūkštyje HCl, nes tokio

praskiedimo rūkštis, kaip šimtinė normalinė yra visai elektrolytiškai disocijuota. Taip pat šarme šimtinės normalinės koncentracijos hydroksylo ionų koncentracija $C_{OH-} = 0{,}01$. Bet visiems elektrolytams ištirpintiems vandeny galioja dėsnis:

$$C_{H+} \cdot C_{OH-} = 10^{-14} = K_w.$$

Taigi šarme $C_{H+} = \frac{K_w}{C_{OH-}} = \frac{K_w}{0{,}01}$. Kitaip sakant, vandenilio ionų koncentracija šarme bus žymiai mažesnė kaip rūkštyje. Todel vandenilis ionizuojasi kontakte su šarmu ir deionizuojasi kontakte su rūkštimi. Tas rodo, kad vandenilis kontakte su šarmu bus neigiamas elektrodas, o kontakte su rūkštimi — teigiamas elektrodas. Elektrovaromoji jėga kalbamos celės bus lygi elektrodų potencialų skirtumui + potencialų skirtumai kontakto vietoje rūkšties ir druskos iš vienos pusės, ir druskos ir šarmo iš antros pusės. Pažymėsime vandenilio potencialą kontakte su rūkštimi ženklu E_a ir kontakte su šarmu ženklu E_b. Tad pagal Nernstą $E_a = E_0 + 0{,}058 \lg 0{,}01$ ir $E_b = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{K_w}{0{,}01}$. Taigi elektrovaromoji jėga

$$E = E_a - E_b = E_0 + 0{,}058 \lg 0{,}01 - E_0 - 0{,}058 \lg \frac{K_w}{0{,}01} =$$

$$= 0{,}058 (\lg 0{,}01 - \lg K_w + \lg 0{,}01) =$$

$$0{,}058 \lg (0{,}01)^2 - 0{,}058 \lg 10^{-14} = 0{,}58 \text{ voltų.}$$

Bet prie šitų voltų reikia dar pridėti potencialų skirtumą kontakto vietoje rūkšties, druskos ir šarmo. Tasai potencialų skirtumas čia yra lygus 0,05 voltų. Taigi rūkšties — šarmo celės elektrovaromoji jėga prie šimtinių normalinių koncentracijų yra lygi $0{,}58 + 0{,}05 = 0{,}63$ voltų. Tasai dydis, kaip mes matome, atitinka išmatuotą dydį ir mažai skiriasi nuo to dydžio, kuris tiesiog apskaitomas iš neutralizacijos šilimos.

Pagaliau trumpai paminėsime čia dar vadinamąją dujinę celę arba vandens susidarymo celę, kurioje vyksta reakcija: $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$. Tokią celę galima sudaryti iš bet kurio elektrolyto ištirpinto vandeny, dažniausiai iš rūkšties arba šarmo ir dviejų dujiškų elektrodų: vandenilio ir deguonio. Tuodu elektrodai yra platinuoti platinos cilinderiai iki pusės įmerkti į elektrolytą ir iki pusės apsupti, vienas vandenilio atmosferos spaudimu,

o antros deguonio atmosferos spaudimu. Elektrovaromoji jėga tokios celės nustatyta darbais E. Bose, Wilsmoro ir V. Čepinskio[1]) yra lygi 1,12 voltų 25° C. Viršuj parašytos reakcijos šilima, laikant 1 grammolekulei yra lygi 68 380 kalorijų. Taikinant Berthelot'o principą, šita dujinė celė privalėtų turėti elektrovaromąją jėgą $\frac{68380 \cdot 4.2}{2 \cdot 96540} = 1{,}48$ voltų. Taigi Gibbso-Helmholtz'o lygtimi šitos dujinės celės elektrovaromoji jėga krinta kylant temperatūrai ir $\frac{dE}{dT} = \frac{1{,}12 - 1{,}48}{298} = -0{,}0012$.

Taikindami šitos celės reakcijai Van't Hoffo izotermą turėsime: $A = RT\left(\ln\frac{C^2_{eH_2O}}{C^2_{eH_2} \cdot C_{eO_2}} - \ln\frac{C^2_{H_2O}}{C^2_{H_2} \cdot C_{O_2}}\right)$ arba imant vieton koncentracijų parcialinius spaudimus:

$$A = RT\left(\ln\frac{p^2_{eH_2O}}{p^2_{eH_2} \cdot p_{eO_2}} - \ln\frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}\right).$$

Čionai p_e reiškia parcialinius spaudimus vandens garų, vandenilio ir deguonio pusiausviroje, o p reiškia faktinus parcialinius spaudimus dujų mišinyje. Kadangi vandens garų parcialinis spaudimas ir vienu ir kitu atveju yra tas pats, tai

$$A = RT\left(\ln\frac{1}{p^2_{eH_2} \cdot p_{eO_2}} - \ln\frac{1}{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}\right)$$

arba varant šitą reakciją faktinais vandenilio ir deguonio spaudimais 1 atmosfera (vadinasi $p_{H_2} = 1$ ir $p_{O_2} = 1$) $A = RT\ln\frac{1}{p^2_{eH_2} \cdot p_{eO_2}}$.

Išreiškiant darbą elektriniais vienetais, reikia turėti galvoje, kad čia reaguoja keturi ekvivalentai vandenlio su keturiais ekvivalentais deguonio, ir susidaro keturi ekvivalentai vandens garų (žiūr. reakcijos lygtį). Taigi reakcijos elektrovaromoji jėga

$$E = \frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{p^2_{eH_2} \cdot p_{eO_2}} = \frac{0.058}{4}\lg\frac{1}{p^2_{eH_2} \cdot p_{eO}}.$$

[1]) Žiūr. V. Czepinski, „Einige Messungen an Gasketten", „Zeitschrift für Anorganische Chemie", Band XXX, 1902, puslap. 1—8. Turint darbo su tokiomis dujinėmis celėmis, reikia atminti, kad pusiausvira vandenilio elektrodo ir elektrolyto nusistato greitai, tuo tarpu pusiausvira deguonio elektrodo ir elektrolyto nusistato labai pamaži. V. Čepinskis gavo pusiausvirą per dvi savaites. Tai ir yra svarbiausioji priežastis skirtingų dydžių šitos dujinės celės elektrovaromosios jėgos, kurie buvo gaunami anksčiau.

Todel, jeigu mes žinotume vandens disociacijos konstantą 25° C (čia kalbama apie termišką vandens disociaciją), tai mes galėtume remdamies paskutine lygtimi apskaityti vandenilio — deguonio celės elektrovaromąją jėgą. Nustatyti eksperimentu šitos disociacijos konstantos paprastoms temperatūroms negalima. Bet galima išmatuoti elektrovaromoji jėga vandenilio — deguonio celės ir pasirėmus aukščiau duota lygtimi apskaityti šitą konstantą būtent: $1{,}12 = 0{,}0145 \lg \frac{1}{p^2_{eH_2} \cdot p_{eO_2}}$, o iš čia $\lg \frac{1}{p^2_{eH_2} \cdot p_{eO_2}} = \frac{1{,}12}{0{,}0145} = 77$ arba $\frac{1}{p_{eH_2} \cdot p_{eO_2}} = 10^{77}$. Tai ir bus vandens termiškos disociaciciacijos konstanta 25° C temperatūrai. Taigi $p^2_{eH_2} \cdot p_{eO_2} = 10^{-77}$, iš kur apskaitoma parcialinis vandenilio spaudimas vandens garų mišinyje $p_{eH_2} = 1{,}26 \cdot 10^{-26}$ atmosferų*). Vadinasi, praktiškai galima laikyti, kad vanduo paprastomis temperatūromis termiškai visiškai nedisocijuotas.

Šiandien technika yra labai susirūpinusi kuro vartojimo racionalizacija. Iš blogo kuro daroma geresnis dujinant jį, gaminant, sakysime, iš blogo kuro vandens dujas arba generatorio dujas. Antras žingsnis ekonomingesnio kuro vartojimo būtų tiesioginis elektros energijos gavimas iš kuro, sudarant atitinkamas dujines celes. Toki mėginimai buvo daromi, nors ir be pasisekimo. Bet ateityje šita problema gali pasidaryti vėl aktuali ir todel čionai mes ir palietėme dujinės celės termodinamine teoriją.

*) Tai reiškia 1 molekule H_2 3000 litrų.

Dalykų ir vardų rodyklės.

Skaitmenimis pažymėti puslapiai.

A

Absorpcijos koeficijenas 55, 56
Adiabata 20
Alotropijos teorija 156—160
Arrhenius 5, 67
Avogadro 51

B

Bakhuis — Rozeboom 151
Beckmann'as 50, 66
Berkeley 71
Berthelot (padalinimo dėsnis) 34, 54, 110, Maksimum darbo principas 164, 165
Boyle-Marijotto dėsnis 50
Boltzmann'as 45
Bose E. 192
Bridgmanas 124
Bunsen'as 55

C

Carnot Sadi 26
Carnot'o teorema 87, 28
Cikliniai procesai 9, 23, 24
Clapeyrono lygtis 31, 32, 46
Clausius 27, 35, 41, 42

Č

Čepinskis V. 192

D

Danielio elementas 81, 82, 182—184
Dehydracija 154
Depresija (garų spaudimo) 50
Derby 156
Diafragma 47
Difuzija 48
Dinamika cheminė 7
Dinaminė alotropija 157
Disocijacijos laipsnis 68
Disocijacijos spaudimas (kristalohydratų) 154—156
Dujinių celių teorija 191—193

E

Egzosmozė 47
Elektrolitinė disocijacija 67, 68
Elementų potencijalai 180
Enantijotropinė alotropija 157
Endosmozė 47
Energijos tvarumo dėsnis 9
Entropija 35, 41, 42, 43, 44, 45, 46
Entropija ir veikiančiųjų masių dėsnis 91—93
Eutektika 137, 142, 149, 152

F

Faraday'aus dėsnis 81, 166, 167
Fazė 14, 112
Fazių dėsnis 5, 112
Findlay 116
Frakcinė destiliacija 143
Frazer'is 54

G

Garavimas 14
Gay-Lussac'as 20, 50
Gibbso-Helmholtzo lygtis 34, 97, 165—167
Gibbs Williard 5, 19, 34, 112, 119
Giminingumas cheminis 6, 34
Glaubero druska 147—151
Grįžtamasai dujų išsiplėtimas 11, 12, 13
Grįžtamieji procesai 9, 13
Guldbergas 86, 90

H

Hamiltono akcijos principas 5
Hartley 71
Helmholtz'as 5, 19, 34, 175, 176
Henry dėsnis 51, 109
Heterogeninė pusiausvyra 109, 112

I, Y, J

Išorinio darbo formos 25
Išorinis garavimo darbas 14
Izochora (van't Hoffo) 97, 99, 100, 101
Izoterma 20
Izoterma van't Hoffo 97
Izoterminė vandens destiliacija 15
Izoterminis grįžtamasis procesas 12, 13
Izoterminis grįžtamasis trijų laipsnių procesas 16
Yugve 156
Joule'is 20, 21

K

Kinetika cheminė 6
Kinetinė teorija 7
Kirchhoffo lygtis 9, 22, 99
Koeficijentas i (van't Hoffo) 67, 69
Komponenta 113
Koncentracija 117
Konovalov'as D. 143
Kristalohidratas 137
Kulonai 81
„Kurcšliusas" 81

L

Lagrange'o principas 5, 77
Laisvoji energija 19, 35, 76, 77
Laisvės laipsnis 116
Lavoisier 3
Le-Chatelier'o principas 83—85, 99, 100, 112, 120
Lehmann (skystieji krikštolai, arba kristalai) 146, 147
Lindė 21
Liquidus kreivoji 138

M

Maksimum darbas 9, 11, 12, 34
Masių veikimo dėsnis 86, 87—90
Mechaninis šilimos ekvivalentas 9
Membrana 47
Menzies 64
Molekulinis svoris (metodai jam nustatyti) 63—66
Monotropinė alotropija 157
Morse (Morzė) 54

N

Nacken'as 151
Nakrinė siera 158
Nernsto osmotinė potencijalų teorija 178—180
Nernsto padalinimo dėsnis 109, Šilimos teorema 165—174
Neutralizacijos reakcija 189—191
Nollet 47

O

Oksidacijos ir redukcijos potencijalai 184—189
Orr'as prof. (ciklinio proceso definicija) 24, 25
Osmotinio spaudimo teorija 69—71
Osmotinis spaudimas 5, 48
Osmozės fenomenai 47
Ostwaldas W. 5, 6, 55

P

Parametrai 10, 117
Parrot 47
Perpetuum Mobile pirmos rūšies 9
Perpetuum Mobilę antros rūšies 27

Pfeffer'is 49
Pilnasis diferencijalas 36—40
Pirmasai termodinamikos dėsnis 9
Planckas 106
Porter'is (osmotinio spaudimo teorija) 70
Pusiausvyra cheminė 6, 75—79
Pusiausviros dėžė 87
Puslaidė diafragma 48, 49

R

Raoult'as 50
Raoult'o dėsnis 58
Regeliacija 33
Reinitzer (skyst. krikštolai) 146, 147

S

Sackur'as 55, 56, 72
Skiepijimas 160
Smitso allotropijos teorija 135, 156—160
Solidus kreivoji 138
Spontaniniai procesai 9, 13
Statika cheminė 7
Sternas 55, 56
Stiprių tirpalų osmotinis spaudimas 71—74
Surištoji energija (nelaisva) 19, 35

T

Tamman'as 124
Termiškasis metodas 159, 160
Termodinaminė fazių dėsnio dedukcija 119
Termodinaminiai procesai 9, 12
Termodinaminis metodas 4
Termodinaminis potencijalas Φ 76, 80, 81, 119
Thomsenas 34
Thomsonas Juozapas 4, 5
Thomson'as W. 21, 27, 164
Tirpingumo depresija 58
Traubė Moritz'as 48

U

Unarinė medžiaga 159, 160

V

Vandens dujos 102
Van der Waalso lygtis 72
Van't Hoffas 5, 51, 69, 97, 99, 100, 101, 176
Van't Hoffo izoterma 93—96, 177, 178
Veikiančiųjų masių dėsnis 6, 86—90
Vidaus (visa) energija 9, 10, 19, 35
Vidinis garavimo darbas 14
Volt-kulonai 81

W

Waage 86, 90
Wilsmore 192

TURINYS

Įvadas pusl.

Fizikos metodai chemijoje. Fizikos teorijos chemijoje: dinaminė teorija, kinetinė dujų teorija ir termodinamika. Fizinės chemijos uždaviniai. Fizinės chemijos skyriai: chemijos dinamika, chemijos statika ir atomų ir molekulų savybės kaipo struktūros funkcija . . . . . 3— 9

§ 1. Pirmasai termodinamikos dėsnis. Vidaus arba visa sistemos energija, darbas ir šilima. Maksimum darbo sąvoka. Izoterminės grįžtamosios destiliacijos maksimum darbas (trijų laipsnių izoterminis procesas). Grįžtamieji ir negrįžtamieji procesai (termodinaminiai ir spontaniniai procesai). Kirchhoffo lygtis. Aplinkos darbas spaudžiant dujas izotermiškai ir adijabatiškai. Tobūlųjų dujų definicija. Cikliniai procesai. Įvairios išorinio darbo formos . . 9— 26

§ 2. Antrasai termodinamikos dėsnis ir jo taikinimai. Clausius'o ir Thomson'o formulavimas. Carnot'o teorema ir kiekybinis antrojo termodinamikos dėsnio išreiškimas. Carnot'o ciklas ir Clapeyron'o lygtis. Tos lygties reikšmė fizinei chemijai. Gibbso-Helmholtz'o lygtis. dU, dA ir dQ formos. Pilnieji ir nepilnieji diferencijalai. Įvairios pirmojo termodinamikos dėsnio formos. Entropijos sąvoka ir antrasai termodinamikos dėsnis kaipo entropijos dėsnis. Entropijos interpretacija. Tobūlųjų dujų entropijos lygtys. Pirmojo ir antrojo termodinamikos dėsnių sujungimas . 26— 47

§ 3. Osmotinis tirpalų spaudimas ir jo santykiai su kitomis tirpalų savybėmis. Termodinaminė silpnųjų (praretintų) tirpalų teorija (vadinamoji Van't Hoffo teorija). Termodinaminis įrodymas, kad osmotiniam silpnųjų tirpalų spaudimui tinka tobūlųjų dujų dėsniai. Osmotinio silpnųjų tirpalų spaudimo ir tų tirpalų garų spaudimo, jų virimo temperatūros ir jų užšalimo temperatūros santykiai (kitaip sakant, termodinaminis Raoult'o dėsnio įrodymas). Įvairūs metodai molekuliniam svoriui nustatyti, kurie remiasi osmotiniu silpnųjų tirpalų spaudimu. Elektrolitinės disocijacijos laipsnis

ir osmotinis spaudimas. Slaptoji tirpimo arba garavimo šilima ir osmotinis spaudimas. Osmotinio spaudimo mechanizmas. Osmotinis stipriųjų tirpalų spaudimas . . 47— 75

§ 4. Termodinaminis chemiškos pusiausviros apibrėžimas. Termodinaminis potencijalas ir įvairios jo rūšys. Laisva energija ir pusiausvira. Entropija ir pusiausvira. Termodinaminis nuolatinės temperatūros ir nuolatinio spaudimo potencijalas, arba vadinamoji funkcija Φ. Le-Chatelier'o principas . . . . . 75— 86

§ 5. Masių veikimo dėsnis dujinės homogeninės sistemos pusiausvirai termodinamikos atžvilgiu. Van't Hoffo pusiausviros dėžė. Masių veikimo dėsnio nustatymas, remiantis entropijos dėsniu. Van't Hoffo maksimum darbo, arba izotermos lygtis. Van't Hoffo izochoros lygtis ir tos lygties integravimas. Izochoros taikinimo pavyzdžiai. Izochora entropijos atžvilgiu. Dujinių reakcijų pusiausviros konstanta ir jos pareina nuo spaudimo . . . . . 86—109

§ 6. Heterogeninė pusiausvira. Padalijimo dėsnis. Fazių taisyklė. Pagrindinės sąvokos: fazė, komponenta ir laisvės laipsnis. Termodinaminė fazių taisyklės dedukcija. Vienkomponentinės sistemos: vanduo ir siera. Nonvarijantinės, monovarijantinės ir bivarijantinės sistemos . . . 109—135

§ 7. Dvikomponentinės sistemos. Skystieji tirpalai, kietieji mišiniai, kietieji tirpalai ir chemijos junginiai. Skystieji mišiniai. Skystieji kristalai. Dvikomponentinės sistemos: Na_2SO_4 ir H_2O, Fe_2Cl_6 ir H_2O. Dehidracijos procesas. Alotropija. A. Smits'o teorija. . . . . 135—163

§ 8. Nepusiausviros sistemos termodinamikos atžvilgiu. Berthelot'o principas (maksimum darbo principas). Nernst'o šilimos teorema. Tos teoremos taikinimo pavyzdžiai. Chemiškas gimiringumas termodinamikos atžvilgiu ir jo matavimas garų spaudimu, tirpingumu ir elektros varomąja jėga. Oksidacijos ir redukcijos procesai. Oksidacijos ir redukcijos potencijalai. Neutralizacija ir rūgštiės-šarmo celė. Dujų celė. 154—193

Švietimo Ministerijos Knygų Leidimo Komisijos leidinių sąrašas

I. Teatro veikalai

1. *H. Ibsenas.* — **Šmėklos.** Trijų veiksmų šeimos drama. A. Janulaičio vertimas, Stasio Dabušio taisytas. Kaunas, 1921 m., 138 psl. ..... Kaina **Lt. 1,00**
2. *Moljieras.* — **Mizantropas. Vestuvės per prievartą.** Komedijos. P. Kvietkausko vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1921 m., 152 psl. ..... Kaina **Lt. 1,00**
3. *Keturakis.* — **Amerika pirtyje.** Trijų dalių komedija. Kaunas 1921 m., 76 psl. Kalba taisyta prof. J. Jablonskio. ..... Kaina **Lt. 0,25**
4. *Zudermanas.* — **Užkampio laimė.** Triveiksmis vaidinimas. K. Puidos vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1921 m., 116 psl. Kaina **Lt. 1,00**
5. *Hauptmanas.* — **Hanelė.** Dviejų dalių svajos poema. J. Talmonto vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1921 m., 72 p. Kaina **Lt. 1,00**
6. *Hauptmanas.* — **Susitaikinimo šventė.** Šeimynos sugriuvimas. P. Vaičiūno vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1921 m., 124 psl. ..... Kaina **Lt. 1,00**
7. *Hamsunas.* — **Ties karalijos anga.** Keturių veiksmų drama. P. Vaičiūno vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1922 m., 204 psl. Kaina **Lt. 1,00**
8. *Hamsunas.* — **Gyvenimo žaislas.** Keturių veiksmų drama P. Vaičiūno vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1922 m., 140 psl. Kaina **Lt. 1,50**
9. *Hamsunas.* — **Vakarų aušra.** Trijų veiksmų drama. P. Vaičiūno vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1922 m., 106 p. Kaina **Lt. 1,00**
10. *H. Zudermanas.* — **Geras vardas.** Keturių veiksmų drama. K. Puidos vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1922 m., 96 psl. Kaina **Lt. 1,50**
11. *H. Zudermanas.* — **Garbė.** Keturių veiksmų vaidinimas. K. Puidos vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1922 m., 206 psl. Kaina **Lt. 2,50**
12. *St. Pšybyševskis.* — **Sniegas.** Keturių veiksmų drama. P. Vaičiūno vertimas. Kaunas, 1922 m., 102 psl. ..... Kaina **Lt. 1,50**
13. *H. Ibsenas.* — **Visuomenės šulai.** Keturių veiksmų drama. A. Janulaičio vertimas. Kaunas, 1923 m., 174 psl. .... Kaina **Lt. 2,50**
14. *H. Ibsenas.* — **Nora.** Trijų veiksmų drama. A. Janulaičio vertimas. Kaunas, 1923 m., 142 psl. ..... Kaina **Lt. 2,50**
15. *J. Slovackis.* — **Lilla Veneda.** Penkių veiksmų tragedija. P. Vaičiūno vertimas. Kaunas, 1923 m., 116 psl. ..... Kaina **Lt. 3,00**
16. *V. Krėvė.* — **Šarūnas.** — **Dainavos kunigaikštis.** Senųjų dienų gyvenimo pasaka. I d. Kalbą taisė St. Dabušis. Kaunas, 1923 m., 222 psl. ..... Kaina **Lt. 6,00**
17. *V. Krėvė.* — **Šarūnas.** — **Dainavos kunigaikštis.** Senųjų dienų gyvenimo pasaka. II d. Kaunas, 1923 m., 280 psl. ..... Kaina **Lt. 9,00**

18. *A. Čechovas.* — **Trys seserys.** Keturių veiksmų drama. B. Sruogos vertimas. Kaunas, 1925 m., 140 psl. ..... Kaina **Lt. 2,00**

19. *V. Šekspyras.* — **Otelas.** Penkių veiksmų tragedija. Iš anglų kalbos vertė M. Karužaitė. Kaunas, 1924 m., 169 psl. ... Kaina **Lt. 3,00**

II. Poezija ir beletristika

1. (20) **Kalevala,** Suomių tautos epas. A. Sabaliausko vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1922 m., 424 psl. ... Kaina **Lt. 10,00**

2. (21) **M. Lermontovo raštai.** A. Valaičio vertimas. Kaunas, 1922 m., 126 psl. ..... Kaina **Lt. 2,50**

3. (22) *Liūdas Gira.* **Poezijų raštai.** Parinkti Lietuvos mokyklų jaunimui. Kaunas, 1925 m., 70 psl. ..... Kaina **Lt. 0,70**

4. (23) *M. Gogolis.* **Tarosas Bulba.** A. Valaičio vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1924 m., 168 psl. ..... Kaina **Lt. 3,50**

5. (24) *I. Turgenevas.* **Tėvai ir vaikai.** J. Sužiedėlio vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1925 m., 282 psl. Kaina **Lt. 5,00**

6. (25) *Vaižganto* raštai. **Pragiedruliai.** Vaizdai kovos del kultūros. I dalis. Kaunas, 1926 m., 252 psl. ..... Kaina **Lt. 6,00**

7. (26) *Vaižganto* raštai. **Pragiedruliai.** Vaizdai kovos del kultūros. III dalis. Kaunas, 1926 m. ..... Kaina **Lt. 000**

III. Vaikų skaitymai

1. (27) **Sukčiai.** Tv. perdirbinys iš „Niziny", *Elizos Ožeškienės* apysakos. Vertimas iš lenkų kalbos, prof. Jablonskio taisytas. Kaunas, 1921 m., 76 psl. ..... Kaina **Lt. 0,25**

2. (28) *Pr. Mašiotas.* **Mano poilsis.** Pasakojimai didesniems vaik. Kaunas, 1922 m., 64 psl. ..... Kaina **Lt. 0,50**

3. (29) **Žvirbliai.** *V. Kudirkos* perdirbinys iš lenkiškai parašytos *A. Dygasinskio* apysakos. Kalbą taisė prof. J. Jablonskis. Atspausdinta iš **V. Kudirkos raštų,** išleistų 1909 m., Tilžėje. Kaunas, 1922 m., 42 psl. ..... Kaina **Lt. 0,25**

4. (30) *Skvorcovas.* **Nuostabūs skruzdės gyvenimo atsitikimai.** A. Grigaitytės vertimas, St. Dabušio taisytas. Kaunas, 1920 m., 80 psl. (Baigiama išpirkti). ..... Kaina **Lt. 0,70**

5. (31) **Perro pasakos** su iliustracijomis. Mokinių vertimas, ištaisytas ir suvienodintas J. Balčikonio. Kaunas, 1925 m., 168 psl. Kaina **Lt. 4,50**

6. (32) **Anderseno pasakos** su paveikslais. J. Balčikonio vertimas. 2-s leidimas. Kaunas, 1925 m., 409 psl. ..... Kaina **Lt. 5,50**

7. (33) **Haufo pasakos** su 57 paveikslais. J. Balčikonio ir jo mokinių vertimas. 2-s leidimas. Kaunas, 1925 m., 350 psl.:
   a) geresnio popieriaus egzemplioriai po .... Kaina **Lt. 10,00**
   b) prastesnio „ „ „ .... Kaina **Lt. 8,00**

IV. Lietuvių kalba ir literatūra

1. (34) *K. Būga.* **Kalba ir senovė.** I dalis. Kaunas, 1922 m., 351 psl. (Baigiama išpirkti). ..... Kaina **Lt. 4,00**

2. (35) *Mažvydas.* **Seniausieji lietuvių kalbos paminklai iki 1570 metų.** Kaunas, 1922 m., 592 psl. ..... Kaina **Lt. 3,00**